ANNALES
DE PHYSIQUE

TREIZIÈME SÉRIE
des *ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE*

ANNALES
DE PHYSIQUE

PAR MM.

MAURICE DE BROGLIE, JEAN CABANNES

ET GUSTAVE RIBAUD

TOME 1

— 1956 —

MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VIe

Publiées avec le concours du Centre national de la Recherche scientifique

ACTION DE L'EAU SUR LES FRÉQUENCES RAMAN DU DIOXANE

Par Catherine FAUCONNIER et Monique HARRAND

Nous avons cherché l'influence de divers solvants sur le spectre Raman du dioxane, liquide à molécules polaires participant très facilement à des liaisons hydrogène [1]. Cette étude a été faite avec des solvants polaire (eau) et non polaires (cyclohexane, tétrachlorure de carbone).

Plusieurs spectres du dioxane pur et d'une solution aqueuse à égalité de volume ont été pris et dans chacun de ces deux cas les valeurs mesurées de la fréquence Raman concordaient en général à 1 ou 2 cm^{-1} près. Comme radiations excitatrices nous avons utilisé les raies du mercure de longueur d'onde 4 358 Å et 4 047 Å.

En comparant les deux séries de mesures nous avons constaté quelques déplacements de fréquences : pour certaines raies il y a diminution de fréquence lorsqu'on passe du dioxane pur à la solution aqueuse et pour le plus grand nombre c'est une augmentation de fréquence.

Le tableau I donne le $\Delta\nu$ des raies du dioxane pur et celui des raies de la solution aqueuse à égalité de volume ; la dernière colonne donne les écarts observés (nous n'avons tenu compte que des déplacements de fréquence dont les valeurs sont supérieures à l'incertitude des mesures). Certains déplacements faibles ont pu être retenus parce qu'il s'agit de raies facilement pointables et de mesures très concordantes ; de toutes façons des déplacements de 8, 9, 12 et 14 cm^{-1} sont largement supérieurs aux incertitudes expérimentales et peuvent être considérés comme sûrs.

La molécule de dioxane, $O\langle{}^{CH_2 - CH_2}_{CH_2 - CH_2}\rangle O$, a trois configurations possibles : plane, « en chaise » ou « en bateau ». La forme « en

(1) M. Harrand, L. Tuernal-Vatran. *Ann. de Phys.*, 1955, **10**, 5-15.

chaise » est la plus probable d'après les mesures de dépolarisation ; elle a la symétrie C_{2h}. La théorie prévoit dans ce cas dix vibrations totalement symétriques (Ag) et huit vibrations antisymétriques (Bg) actives dans la diffusion Raman.

TABLEAU I

Mode de vibration	Fréquences Raman		Différence
	Dioxane	Dioxane + eau à égal. de volume	
ω_1 Ag	436	430	− 6
Γ_1 Ag	449	447	
ω_2 Bg	489	489	
ω_4 Ag	836	833	− 3
δ_2 Ag	855	855	
ω_7 Ag	1 017	1 017	
ω_8 Bg	1 111	1 103	− 8
γ_2 Ag	1 130	1 130	
γ_2 Bg	1 218	1 222	+ 4
γ_1 Ag	1 308	1 310	+ 2
δ_2 Au + Γ_3 Au	1 338	1 337	
δ_1 Ag	1 445	1 447	+ 2
δ_1 Bg	1 461	1 463	
δ_1 Ag + δ_1 Bg	2 666	2 668	
δ_1 Au + γ_2 Au	2 720	2 729	+ 9
ν_2 Ag	2 855	2 867	+ 12
$2\delta_1$ Ag	2 890	2 899	+ 9
ν_1 Ag	2 968	2 982	+ 14

Le tableau I classe les raies Raman et la figure 1 attribue à chaque fréquence un schéma de vibration. Nous voyons que les trois vibrations pour lesquelles il y a diminution de fréquence sont des vibrations du cycle : ω_1, ω_4, ω_8 et les sept pour lesquelles il y a augmentation sont des vibrations du groupement CH_2 : ν_1, ν_2, γ_1, δ_1, $2\delta_1$ (symétrie Ag) et γ_2 (symétrie Bg), plus une fréquence de combinaison δ_1Au + γ_2Au.

Les déplacements sont plus importants dans le cas des vibrations du groupement CH_2, ce qui se comprend puisque l'atome d'hydrogène est plus léger et par conséquent plus influençable, et cette influence extérieure se fait le plus sentir quand les atomes d'hydrogène vibrent le long de la liaison de valence : les plus forts déplacements ont lieu pour les raies 2 855 et 2 968 cm^{-1} qui correspondent aux deux vibrations de valence du groupement CH_2.

Nous avons vérifié que c'était à la polarité de l'eau qu'était dû le déplacement des raies Raman du dioxane en prenant les spectres des

solutions à égalité de volume de dioxane dans le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone, solvants non polaires. Les quelques écarts que l'on observe sont de l'ordre des erreurs d'expérience et ne peu-

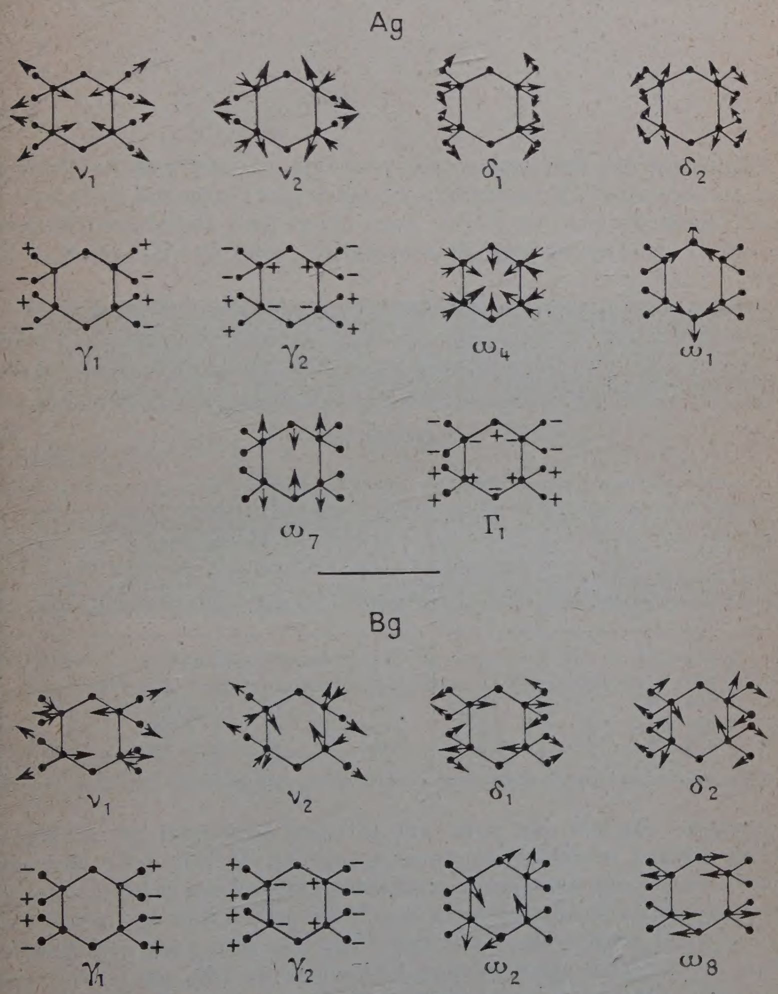


Fig. 1. — Schéma des vibrations du dioxane actives en Raman.

vent être retenus. Dans ces solutions nous ne retrouvons pas les déplacements produits par l'eau.

Puisque l'eau a une telle influence sur le dioxane, nous avons cherché à voir quel était l'effet de la concentration. Pour cela nous avons

comparé au spectre du dioxane pur les spectres de solutions aqueuses de plus en plus diluées. Les solutions étudiées sont les suivantes :

1 volume de H_2O pour	6	de dioxane soit	0,8	mol. de H_2O	pour	1	de dioxane
1 »	2	»	2,3	»		1	»
1 »	1	»	4,7	»		1	»
2 »	1	»	9,4	»		1	»
6 »	1	»	28,2	»		1	»
6 »	0,5	»	56,4	»		1	»

Pour que les résultats soient probants, il faut que les déplacements soient suffisamment importants et que l'intensité de la raie ne soit cependant pas trop faible. Nous avons donc choisi pour faire les mesures les raies les plus intenses parmi celles de CH_2 (1 212, 2 855, 2 890, 2 968 cm^{-1}).

Nous constatons un déplacement progressif des fréquences Raman du dioxane au fur et à mesure que la quantité d'eau augmente (tableau II) [1]. Ces déplacements tendent vers une limite qui n'est pratiquement atteinte que pour une solution contenant 28 molécules d'eau pour 1 molécule de dioxane (fig. 2). Il faut donc éliminer l'hypothèse d'une association moléculaire entre l'eau et le dioxane car la molécule de dioxane ne peut pas fixer par liaison hydrogène un aussi grand nombre de molécules d'eau ; de plus pour expliquer la forte perturbation apportée aux fréquences de CH_2 par l'eau, dans l'hypothèse de liaisons H, il faudrait supposer que l'eau soit liée directement aux groupements CH_2, mais alors la liaison hydrogène

TABLEAU II

Fréquences du dioxane	Ecarts des fréquences des solutions dioxane + eau en fonction du nombre de molécules d'eau pour 1 de dioxane					
	0,8	2,3	4,7	9,4	28,2	56,4
1 218		2	4	5		
1 308		1	2			
2 855	4	11	12	15	17	16
2 890	3	7	9	11	11	
2 968	2	9	14	16	17	18

(1) SIMON et FEHER (*Dresden Z. Elektroch.*, 1936, **42**, 688) étudiant l'influence des solvants sur le spectre Raman du dioxane, en particulier l'eau oxygénée, constatent également une variation avec la concentration sans toutefois donner les valeurs de ces déplacements.

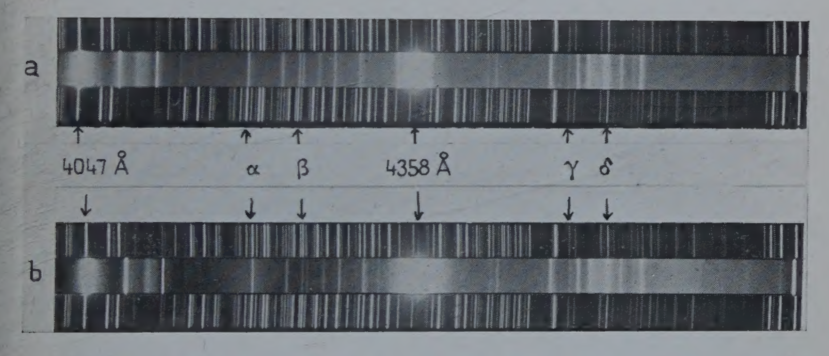


Planche I. — Spectres Raman du dioxane pur (*a*) et d'une solution aqueuse à égalité de volume (*b*) montrant le déplacement de certaines raies (α, β, γ, δ).

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

ayant pour effet d'affaiblir la liaison entre C et H, nous devrions constater une diminution de fréquence, ce qui est contraire à ce que donne l'expérience. Il faut alors admettre l'effet d'un champ électrique créé

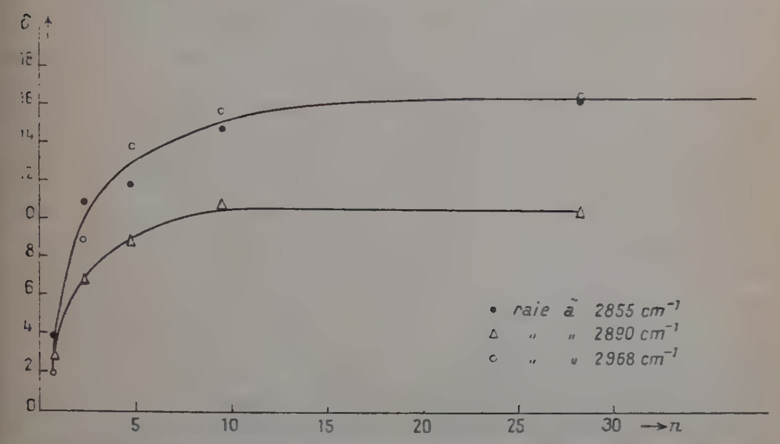


Fig. 2. — Déplacement δ des fréquences Raman en fonction du nombre n de molécules d'eau pour une molécule de dioxane.

par l'eau ; ce champ agissant de façon opposée sur l'oxygène et l'hydrogène du dioxane explique les diminutions et les augmentations de fréquences observées suivant les cas.

D'autre part nous avons fait des mesures sur les enregistrements microphotométriques pour voir si le dioxane avait une influence sur les bandes Raman de l'eau. Les bandes de l'eau sont larges mais on constate un déplacement du maximum entre le spectre de l'eau pure et celui de la solution à égalité de volume. Dans l'eau pure les deux bandes visibles sont à 3 252 et 3 416 cm^{-1}. Dans la solution, à la première bande se superposent des raies du dioxane et le deuxième maximum se trouve à 3 447 cm^{-1}. L'addition de dioxane a donc causé une augmentation de 30 cm^{-1} (à 8 cm^{-1} près) pour la deuxième bande de l'eau qui est la plus intense.

(Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne).

ÉTUDES SUR QUELQUES CAPTURES ORBITALES [1]

Par Paul AVIGNON

SOMMAIRE

INTRODUCTION

Nos connaissances sur la radioactivité β ont considérablement progressé pendant ces dernières années, et l'étude détaillée des transitions β est un des moyens les plus efficaces pour préciser la structure des niveaux nucléaires.

Par l'étude des transitions β entre noyaux miroirs et noyaux légers de type $A = 4n + 2$, Bouchez et Nataf, d'une part, Kofoed-Hansen et Winther, d'autre part, ont pu montrer que le couplage entre les nucléons et le champ électron-neutrino était un mélange d'inter-

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, pour obtenir le grade de docteur ès sciences, soutenue le 14 janvier 1955.

actions du type Fermi (S ou V) et du type Gamow-Teller (T ou A). Les derniers travaux de Sherr conduisent même plus précisément au mélange (S, T). D'une façon plus générale, la théorie de la désintégration β peut être considérée comme suffisamment bien connue pour que l'on puisse essayer de relier les propriétés des différentes transitions β avec les modèles nucléaires. Ainsi, M. G. Mayer, Moszkowski et Nordheim ont comparé avec succès le modèle en couches et les transitions β; Bouchez et Nataf ont introduit l'influence du moment angulaire orbital sur les probabilités de transitions β : plus récemment, A. Bohr a attiré l'attention sur l'influence des propriétés dynamiques collectives des nucléons sur ces mêmes probabilités.

J'ai choisi d'étudier, parmi les phénomènes de radioactivité β, des nucléides se désintégrant par capture orbitale. Dans ce cas particulier, il existe une difficulté spéciale pour interpréter les résultats expérimentaux en termes de structure nucléaire : c'est l'appréciation de la probabilité de présence des électrons atomiques au voisinage du noyau. Du point de vue expérimental, l'étude de la capture orbitale est rendue difficile par la complexité des phénomènes de réarrangement atomique et par l'énergie peu élevée des rayonnements électroniques et X émis au cours de ce réarrangement. Par ailleurs, l'excitation du cortège électronique pouvant être provoquée aussi bien par la conversion interne des rayonnements γ que par la capture orbitale, il est nécessaire d'effectuer une analyse détaillée des transitions γ et des électrons de conversion interne associés éventuellement aux phénomènes de capture. Pour ces raisons, j'ai réalisé un certain nombre d'appareils permettant d'analyser les rayonnements X et γ, ainsi que les électrons Auger et les électrons de conversion :

a) Pour l'étude des rayonnements X et γ d'énergie inférieure à 100 keV, j'ai construit un spectromètre constitué par un compteur proportionnel à gaz. Comme l'efficacité de ce type de détecteur devient très faible à partir de 100 keV, j'ai également réalisé un spectromètre à scintillations formé d'un photomultiplicateur EMI 6262 et d'un cristal d'INa.

b) Pour l'étude des électrons Auger et des électrons de conversion interne, j'ai construit avec Y. Deschamps un spectromètre β constitué essentiellement par une lentille mince dans laquelle la détection est assurée par un cristal d'anthracène relié à un photomultiplicateur.

c) Pour certains nucléides présentant un schéma de désintégration complexe, j'ai utilisé également des méthodes de coïncidences par circuits électroniques classiques, ou par intégration d'énergie. En particulier, j'ai développé cette dernière méthode en travaillant au compteur proportionnel avec des sources radioactives montées sur sonde interne au compteur.

Ces divers appareils sont décrits au deuxième chapitre de ce travail.

Plan du travail expérimental

A l'aide des diverses méthodes citées plus haut, j'ai contribué à l'étude de quelques nucléides émetteurs β^+ ou captures orbitales.

A) *Transition* ^{65}Zn — ^{65}Cu. — Je me suis particulièrement intéressé à la transition directe par capture et émission de positons entre les états fondamentaux de ces deux nucléides. Cette transition, par son produit F.t, se classe comme interdite par le moment orbital mais la dispersion des valeurs expérimentales n'a pas permis jusqu'en 1952 une comparaison valable avec les expressions théoriques tenant compte du moment orbital. J'ai essayé de préciser la forme du spectre β^+ et le rapport capture K/émission β^+ pour permettre cette comparaison.

B) *Nucléides de la région* Z $\sim$ 50. — I) ^{103}Pd n'émet pas de positons et se désintègre uniquement par capture. Celle-ci conduit au moins partiellement à un état isomérique de ^{103}Rh très fortement converti et, également, aux niveaux de rotation de l'état fondamental. J'ai essayé de préciser le schéma de désintégration et la différence d'énergie entre les états fondamentaux de ^{103}Pd et ^{103}Rh.

II) ^{113}Sn est également une capture orbitale, sans émission de positons et aboutissant à un état isomérique. Je me suis, comme pour le ^{103}Pd, intéressé au schéma de désintégration avant d'atteindre l'énergie de la transition par l'intermédiaire du rapport capture L/capture K.

III) ^{102}Rh. Ce nucléide est émetteur β^+, β^- et capture K. Contrairement à ce que l'on supposait, j'ai pu montrer que l'essentiel des désintégrations s'effectue par capture orbitale. J'ai pu préciser également la nature de diverses transitions γ qui interviennent dans le schéma. La complexité de celui-ci rend toutefois encore difficile son interprétation complète.

CHAPITRE PREMIER

Rappels théoriques.

Dans le présent travail, j'ai été amené à étudier particulièrement les rayonnements X et les électrons Auger accompagnant la capture électronique. En outre, dans le cas de l'étude des schémas de désintégration du ^{65}Zn, du ^{103}Pd, de ^{113}Sn et ^{102}Rh, rapportée au chapitre III, j'ai utilisé constamment les résultats actuellement connus sur la structure nucléaire, l'émission β et γ. Pour faciliter la discussion ultérieure, j'ai tenu dans ce premier chapitre à donner un bref rappel théorique de nos connaissances dans ce domaine.

Structure nucléaire. — ***Modèle en couches.*** — Il est particulièrement remarquable que la plupart des propriétés nucléaires présentent une discontinuité au voisinage de certains nombres de neutrons ou de protons, constituant le noyau. Ce sont les nombres magiques : 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126.

Plusieurs tentatives ont été faites pour rendre compte de ces nombres en représentant le noyau comme un système de particules indépendantes dans un potentiel moyen par analogie avec le système atomique. Le modèle le plus satisfaisant est celui proposé indépendamment par M. G. Mayer (58) et Haxel, Jensen Suess (33). Dans ce modèle chaque nucléon se meut indépendamment dans un champ moyen qui représente l'action des autres nucléons. Le champ est analogue à celui d'un oscillateur harmonique, et un fort couplage spin-orbite scinde chaque niveau de moment orbital l en deux niveaux de moments angulaires totaux $j = l + \frac{1}{2}$ et $j = l - \frac{1}{2}$; un nucléon dans l'état $l + \frac{1}{2}$ étant plus lié que dans l'état $l - \frac{1}{2}$. Les nucléons se distribuent ainsi en couches, l'ordre de ces couches étant fixé par la forme du potentiel et le couplage spin-orbite. Le modèle suppose également qu'un nombre pair de nucléons de même type dans un état j s'arrangent de manière à donner un moment angulaire total $J = 0$ et à ne pas contribuer au moment magnétique nucléaire ; un nombre impair de nucléons dans un état j donnent un moment angulaire total $J = j$ et un moment magnétique égal à celui d'une seule particule dans cet état.

Il est tout à fait remarquable qu'on puisse ainsi retrouver les nombres magiques et, par exemple, les plages d'isomérie situées expérimentalement avant les nombres 50 et 82 correspondent au passage de couches de moments angulaires totaux très différents comme $p\frac{1}{2}$ et $g\frac{9}{2}$ pour la région précédant le nombre 50, $\left(s\frac{1}{2} \text{ ou } d\frac{3}{2}\right)$ et $h\frac{11}{2}$ pour la région précédant le nombre 82.

Difficultés du modèle a une particule. — Il existe toutefois des difficultés importantes dont certaines peuvent être levées par un assouplissement du modèle en faisant intervenir, par exemple, un nombre très limité de nucléons ; d'autres, par contre, nécessitent l'adoption d'un point de vue, qui peut être complémentaire, et qui revient à prendre en considération les propriétés collectives de l'ensemble des nucléons constituants.

En effet :

a) On ne peut rendre compte des niveaux excités des noyaux pairs-pairs en considérant une seule particule.

b) Plusieurs noyaux ont des spins fondamentaux mesurés $J = j - 1$ (j étant le moment angulaire du nucléon impair).

Tels sont ^{23}Na, ^{55}Mn, ^{79}Se.

c) Les noyaux du type A impair et impair-impair ont de très grands moments quadrupolaires quelquefois ~ 10 fois la valeur obtenue par le modèle à une seule particule.

d) L'interprétation des moments magnétiques est seulement qualitative par le modèle à une particule.

Modèle d'A. Bohr (4). — A. Bohr a attiré l'attention sur les propriétés dynamiques collectives des nucléons. Ceux-ci forment un ensemble déformable, siège de mouvements oscillatoires et l'on doit tenir compte de ces déformations pour exprimer le champ dans lequel se déplacent les nucléons. Les propriétés les plus simples sont les mouvements de rotation et de vibration. Les rotations font intervenir des énergies suffisamment faibles pour apparaître au cours des désintégrations α ou β.

H. Bohr et Mottelson donnent pour ces énergies de rotation les expressions suivantes :

a) Noyaux pair-pair :

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2\mathfrak{J}}[I(I+1)]$$

où I est le moment angulaire total du niveau considéré et $\mathfrak{J}$ un moment d'inertie en relation avec le moment quadrupolaire du noyau.

A partir de l'état fondamental on trouve les états $I = 0, 2, 4, 6...$ de parité paire, pour des raisons de symétrie.

b) Noyaux impairs :

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2\mathfrak{J}}[I(1+1) - I_0(I_0+1)]$$

avec pour I_0 le moment angulaire total de l'état fondamental. On trouve successivement les états $I = I_0$, $I_0 + 1$, $I_0 + 2$, $I_0 + 3$... (avec la même parité que l'état fondamental).

Toutefois, lorsque l'état fondamental est $I = 1/2$ on doit introduire un paramètre supplémentaire *a* tel que :

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2\mathfrak{J}}\left[I(I+1) + a(-1)^{I+\frac{1}{2}}\left(I+\frac{1}{2}\right)\right].$$

Le deuxième terme de l'expression provient de la pondération des diverses probabilités de trouver la particule impaire dans un état de moment angulaire total *j*. Ce sera le cas, par exemple, du ^{103}Rh.

c) Noyaux impair-impair :

En suivant Bohr et Mottelson on doit alors obtenir deux familles de niveaux de rotation : l'une est due au proton impair, l'autre est due au neutron impair.

Cette théorie rend bien compte, par exemple, de la présence des niveaux 2 + comme premier état excité des noyaux pair-pair. Elle permet d'obtenir dans certains cas (ex. ^{238}Pu, ^{180}Hf) les valeurs de

spin et même les différences d'énergie des premiers niveaux excités avec une bonne précision.

Radioactivité β. — ***Règles de sélection.*** — Dans le développement de la théorie générale de la radioactivité β apparaissent des règles dites de sélection concernant l'ordre de grandeur de la probabilité de transition en fonction de la variation ΔJ du moment angulaire total et de la parité du noyau. Le type d'interaction choisie entre nucléons et leptons influe sur l'ordre obtenu pour ces interdictions.

Par ailleurs, en comparant, par exemple, les résultats expérimentaux relatifs aux probabilités de transition entre états nucléaires de moments angulaire mesurés, on déduit des règles de sélection semi-empiriques avec un minimum d'hypothèses préalables. Cette démarche permet ensuite de préciser les hypothèses des calculs purement théoriques, notamment quant au type d'interaction. On utilise pour base de comparaison le critère de Konopinski (42), ou produit $f.t$ qui s'introduit de la façon suivante. La théorie usuelle donne comme expression de la constante de désintégration par émission β pour une transition permise :

$$\lambda = G^2 \frac{|M|^2}{2\pi^3} f(Z, W).$$

G^2 est une constante de couplage dépendant de l'interaction nucléon-leptons ;

f est une fonction de Z et W dont il existe des tables [Moszkowski (61)].

$|M|$ est l'élément de matrice nucléaire dépendant des fonctions d'onde des nucléons et de l'interaction utilisée.

Si t est la période de l'émission le produit $f.t$ donne un ordre de grandeur de $|M|^2$. Plus $f.t$ est grand, plus $|M|^2$ est petit et plus la transition est interdite. M. G. Mayer, S. A. Moszkowski, L. W. Nordheim (60) ont confronté les valeurs des produits $f.t$ avec les valeurs des moments angulaires donnés par le modèle en couche, pour un nombre important de transitions dont les caractères sont bien établis. On obtient ainsi les limites de variation du produit $f.t$ en fonction des variations de moment angulaire et de la parité. Ces limites ne sont pas strictes mais elles offrent tout de même un guide dans l'étude des transitions.

(En complétant leur systématique par celles récentes de Bouchez et Nataf et de R. W. King et Peaslee (38) on peut présenter le tableau I).

Nous avons intentionnellement omis un groupe de transitions qui apparaîtraient permises selon les valeurs de ΔJ et de la parité ($\Delta J = 1$, sans changement de parité) mais pour lesquelles le modèle en couches prévoit une variation de moment orbital $\Delta l = 2$. Pour ce groupe, $\log f.t$ varie entre 4,9 et 7,0 pour A impair et entre 5,0 et 9,0 pour A pair. Comme on le voit les limites sont nettement plus larges que

pour les transitions strictement permises. Ces transitions sont interdites par le moment orbital. Bouchez et Nataf (7) ont pu interpréter théoriquement ces transitions, telles par exemple ^{14}C et ^{32}P, en introduisant systématiquement la variation de moment orbital dans les probabilités de radioactivité β.

TABLEAU I

Ordre d'interdiction	ΔJ	Changement de parité	Log $f_0 t$
		Noyaux de A impair	
(noyaux miroirs) 0	0, 1	non	3,5 — 3,7 (1) 4,5 — 5,9
1	0 1 2	oui oui oui	6,5 ± 0,4 (2) 7,5 ± 0,3 (2) 8,4 ± 0,4 (2)
2	2	non	12,2
		Noyaux de A pair	
0	1	non	2,9 — 3,6 (1) 4,0 — 5,7
1	0 2	oui oui	5,5 — 7,8 7,4 — 9,6
2	2	non	13,5

(1) D'après Bouchez et Nataf (9).
(2) D'après King et Peaslec (38).

Capture d'électron orbital : intervention des diverses couches atomiques. — La probabilité totale de capture se présente comme une somme des diverses probabilités de capture des électrons appartenant aux couches K, L, M, etc., de l'atome. En fait on s'est longtemps contenté de considérer uniquement la couche K. Marshak (54) a étudié l'intervention des couches L, et attiré l'attention sur l'importance que peut prendre la capture des électrons de ces couches soit pour des raisons d'interdiction, soit pour des raisons énergétiques.

Dans le cas d'une transition permise la probabilité totale de capture s'écrit :

$$P_0 = G^2 \frac{(M^2)}{4} \left\{ (W_0 + W_K)^2 g_K^2(R) + (W_0 + W_L)^2 [g_{L_I}^2(R) + f_{L_{II}}^2(R)] + \ldots \right\}$$

G^2 est la constante de couplage,
$|M|$ l'élément de matrice nucléaire,
W_0 la différence d'énergie entre le noyau initial et final,
$W_{(n)}$ l'énergie totale de l'électron d'une couche (n) : soit $m_0C^2 - E(n)$ où En est l'énergie de liaison de l'électron sur sa couche ;
$g_K(R)$ ou (g_{L_I})... la partie radiale de la grande composante de la fonction d'onde de l'électron K ou L_I pris à la surface du noyau de rayon R.

Considérons seulement les deux premiers termes. On a :

$$\frac{P_{L_I}}{P_K} = \frac{(W_0 + W_{L_I})^2}{(W_0 + W_K)^2} \frac{g_{L_I}^2}{g_K^2}.$$

On voit qu'en général à moins d'avoir un W_0 négatif et voisin de l'énergie W_K le rapport $\frac{P_{L_I}}{P_K}$ sera sensiblement égal à $\frac{g_{L_I}^2}{g_K^2}$. Le calcul de ce rapport à l'aide des fonctions d'ondes relativistes de Reitz a été effectué par Rose et Jakson (81) :

$$Z = 30 \qquad g_{L_I}^2/g_K^2 = 0{,}092$$

et pour :

$$Z = 92 \qquad = 0{,}173$$

La mise en évidence de la capture L a été effectuée par Pontecorvo sur l'A^{37} et le rapport P_{L_I}/P_K trouvé dans ce cas est en accord avec les prévisions théoriques.

Tableau II

Isotope	P_L/P_K	Auteurs
^{37}A	0,085 ± 0,005	Pontecorvo et coll. (77)
^{65}Zn	0,08 ± 0,04	Townsend (88)
^{79}Kr	0,25 ± 0,03	Michel Langevin (44) et P. Radvanyi (78)
^{109}Cd	0,28 ± 0,03	Der Mateosian (57)
^{125}I	0,30 ± 0,15	Friedlander et Orr. (25)
	0,23 ± 0,03	Der Mateosian (57)
^{113}Sn	0,81 ± 0,40	Thomas et coll.
^{185}Os	0,35 ± 0,15	Miller et Wilkinson (62)
^{202}Tl	1	Wilkinson (93)
^{234}Np	1	Orth et Street (70)
^{235}Np	9	James, Ghiorso et Orth (37)
^{236}Np	2	Orth et O'Kelley (69)
^{242}Am	∞	O'Kelley et coll. (68)

Depuis lors, diverses mesures ont été faites qui sont toutes supérieures au rapport $g^2_{L_I}/g^2_K$ théorique, déduit des calculs de Reitz et Rose. L'écart s'interprète par le facteur énergétique sauf dans les cas du ^{79}Kr et N_p^{236}. Les expériences sur ^{79}Kr ont été faites par Radvanyi à la chambre Wilson et par Michel Langevin et Radvanyi au compteur proportionnel. Il semble cependant dans ce cas que l'on puisse expliquer l'écart avec la valeur théorique par l'incertitude sur le rendement de fluorescence, dans la couche K, plus encore que par la difficulté à définir correctement les fonctions d'ondes électroniques au voisinage du noyau.

Nous donnons dans le tableau II les diverses valeurs mesurées ou évaluées de P_L/P_K, en outre, pour ^{242}Am la capture L seule a été mise en évidence.

Rapport capture K/émission β^+. — Si la différence d'énergie W_0 entre les états fondamentaux est supérieure à m_0C^2, l'émission β^+ est en compétition avec la capture orbitale. L'intérêt du rapport des probabilités pour les deux phénomènes réside dans le fait qu'il est indépendant, notamment pour les transitions permises, de la constante de couplage et de l'élément de matrice nucléaire.

On a en effet :

$$\lambda_K = \frac{G^2}{4\pi^2} |M|^2 [W_0 + W_K]^2 g_K^2$$

$$\lambda_+ = \frac{G^2}{2\pi^3} |M|^2 \int_1^W pEq^2 . F(z, E) dE$$

où p et q sont les quantités de mouvement de l'électron et du neutron, E l'énergie de l'électron (en unité mC^2) et les autres notations, les significations déjà utilisées.

Dans le cas des transitions interdites les choses sont plus compliquées. Les calculs les plus détaillés effectués par Nataf et Bouchez (7) (64), en tenant compte du moment orbital, les amènent à distinguer les transitions de type :

$$\Delta l = n \qquad \Delta J = n - 1$$
$$\Delta l = n \qquad \Delta J = n$$
$$\Delta l = n \qquad \Delta J = n + 1 .$$

Dans ce dernier cas, quelque soit l'ordre d'interdiction, le rapport K/β^+ ne contient pas l'élément de matrice, et représente donc une quantité facilement comparable à l'expérience. Dans les autres cas, il ne s'élimine pas le plus souvent.

[Dans les comparaisons avec la théorie il y a lieu de se rappeler que plus encore que dans les rapports capture L/capture K les fonctions d'onde utilisées pour les calculs peuvent influer sur les valeurs

théoriques. Ainsi, I. Malcolm (50) a montré qu'en prenant pour obtenir ces fonctions un potentiel constant à l'intérieur du noyau et Coulombien à l'extérieur on arrivait à modifier le rapport calculé de plus de 10 p. 100 dans le cas du ^{107}Cd, relativement à celui obtenu à partir de fonctions d'onde purement Coulombiennes.]

Réarrangement atomique. — Les places laissées vacantes dans une couche atomique sont occupées par des électrons venus des couches supérieures où l'énergie de liaison des électrons est plus faible. L'énergie E libérée au cours du processus est égale à la différence d'énergie de liaison de l'électron dans l'état initial et final soit $E = E_{1f} - E_{1i}$. Cette énergie peut se manifester sous forme de rayonnement X ou servir à éjecter un autre électron du cortège ou électron Auger. L'électron Auger est émis avec une énergie :

$$E_A = E_{1f} - E_{1i} - E_{2l}$$

où E_{2l} est l'énergie de liaison de l'électron Auger avant son éjection.

Excitation de la couche K. — Dans le cas du remplissage de la couche K incomplète par un électron L, on peut avoir émission du rayonnement de fluorescence K_α d'énergie $h_\nu = E_K - E_L$ ou éjection d'électrons Auger sur les couches L, M, N... Nous désignerons ces derniers ultérieurement par les notions (K — 2L), (K — L — M), (K — L — N)... Remarquons que pour un électron M tombant sur la couche K avec éjection d'un électron L, l'électron Auger résultant à une énergie indiscernable de celle du groupe (K — L — M). La même notation désignera l'ensemble des deux processus.

Rayonnement X. — Les probabilités ou intensités respectives des divers groupes $K_\alpha K_\beta$... de rayonnement K varient peu avec Z. Les résultats expérimentaux de Meyer, par exemple, pour le rayonnement de Rh donnent :

α_1	α_2	β_1	β_2
$K - L_{III}$	$K - L_{II}$	$K - M$	$K - N$
100	51,2	25,3	3,97
151,2		29,27	

Les résultats relatifs au rapport du nombre de photons émis au nombre d'excitations K (ou rendement de fluorescence W_K) ont été rassemblés par Broyles, Thomas et Haynes (12). Les valeurs sont assez dispersées et pour Z petit, en particulier, l'imprécision est au moins de l'ordre de 10 p. 100.

Théoriquement des calculs non relativistes ont été faits par Burhop (13) et Pincherle (76) et des calculs relativistes par Massey et

Burhop (55). Toutefois, dans ces calculs sont utilisées des fonctions d'onde hydrogénoïdes et l'approximation de Slater pour l'effet d'écran. Ce ne sont pas les fonctions les plus élaborées que l'on possède actuellement.

Rayonnement Auger. — Il existe un certain nombre de déterminations expérimentales sur l'importance relative des groupes Auger (K — 2L), (K — LX) et (K — XY) (X et Y représentant les diverses couches d'ordre supérieur à L).

Nous les groupons dans le tableau suivant :

Tableau III

Auteurs	Isotope	K — 2L	K — XY	K — XY
Férence (24)	Ge	1,00	0,31	
Bergstrom et Thulim (3)	Gs	1,00	0,48	
Steffen et coll. (86)	Pt	1,00	0,86	0,025
Huber et coll. (36)	Ag	1,00	0,49	0,051
Huber et coll. (36)	Cd	1,00	0,44	0,056
Broyles et coll. (12)	Cs	1,00	0,40	0,08
	Au	1,00	0,71	
	Sn	1,00	0,417	0,076

Le groupe K — LX croît en importance avec Z et les groupes (K — 2L) et (K — LX) sont de loin les plus importants. Du point de vue théorique, les calculs de Pincherle (76) donnent l'importance relative des divers groupes mais ils ne sont effectués qu'avec des fonctions d'onde hydrogénoïdes sans effet d'écran. Les calculs de Burhop (13), qui tiennent compte de l'effet d'écran, ne concernent que les rayonnements (K — 2L).

Excitation de la couche L. — L'excitation des couches L provenant du passage d'un électron L sur la couche K complique l'étude de l'excitation L par capture d'électron orbital, puisque la capture d'électron K est normalement environ 10 fois plus intense que la capture d'électron L. La probabilité de présence au voisinage du noyau des électrons *s* étant beaucoup plus importante que celle des électrons *p*, la capture L se fait, comme nous l'avons vu, essentiellement sur les électrons $^{s}(L_{I})$, alors que le réarrangement L fait intervenir les électrons $^{p}(L_{II}$ et $L_{III})$; cependant pour des $Z \lesssim 50$ et des $Z \gtrsim 75$ la différence d'énergie des niveaux L_{I} et L_{III} est supérieure à l'énergie de liaison des électrons M et N et ceux-ci peuvent être éjectés selon un processus Auger désigné sous le nom d'effet Coster-Krönig.

Conversion interne. — Lorsque la capture d'un électron orbital laisse le noyau dans un état excité, celui-ci retourne à l'état fondamental par émission d'un rayonnement γ ou d'électrons de conversion.

Emission γ. — Les états initial et final ayant respectivement des moments angulaires J_i et J_f et des parités π_i et π_f, le rayonnement γ émis emportera un moment angulaire l tel que :

$$|J_f - J_i| \leqslant l \leqslant |J_f + J_i|$$

et une parité π telle que :

$$\pi = \pi_i . \pi_f.$$

En fait, la probabilité d'émission γ est la somme des diverses probabilités d'émission de rayonnements compatibles avec les règles de sélection ci-dessus. Weisskopf (92) a calculé les probabilités d'émission γ de multipolarité donnée à l'aide d'un modèle nucléaire à une seule particule, et montré qu'elles décroissent rapidement lorsque l croît ; il en résulte que dans la probabilité totale intervient seulement un ou, au plus, deux termes. Par contre, il peut intervenir plus de deux termes si l'on adopte par exemple le modèle d'A. Bohr. En effet, les nouveaux éléments de matrice nucléaire que l'on calcule alors peuvent modifier l'importance relative des diverses composantes de probabilités. En particulier ce mélange peut se produire quand la transition s'effectue entre des niveaux nucléaires de caractères différents (niveaux à une seule particule et niveaux de rotation, par exemple).

Electrons de conversion. — Au lieu d'avoir émission de photons, on peut avoir éjection d'électrons sur les couches K, L, M... de l'atome. Le nombre de tels électrons éjectés par rapport au nombre de γ émis $\alpha_K = \frac{n_K}{n_\gamma}$; $\alpha_{L_I} = \frac{n_{L_I}}{n_\gamma}$ ... dépendent de la nature de la transition, de même que les rapports : $\frac{\alpha_K}{\alpha_{L_I}}$ ..., $\alpha_{L_I}/\alpha_{L_{II}}/\alpha_{L_{III}}$..., etc. Les travaux de Rose (82) sur les probabilités théoriques de ces conversions internes, conjugués avec l'utilisation des courbes empiriques de rapports $\frac{\alpha_K}{\alpha_L}$ proposées par Goldhaber et Sunyar (28) ou Maeder et ses coll. (47) permettent une étude précise de la nature de ces transitions dans le cas d'une émission multipolaire pure. D'une façon générale, les probabilités relatives d'émission d'électrons de conversion augmentent avec la multipolarité du rayonnement γ et l'on peut obtenir une excitation du cortège d'importance au moins égale à celle due à

la capture initiale. C'est le cas en particulier des captures aboutissant à des états isomériques par exemple dans la région de $Z \sim 50$. Heureusement la période de la transition devient alors suffisamment grande pour que l'on puisse espérer distinguer par coïncidence les excitations dues à la conversion de celles dues à la capture.

CHAPITRE II

Méthodes et techniques expérimentales.

Introduction. — L'excitation du cortège pouvant avoir des causes multiples, il ne suffit pas d'étudier les divers rayonnements de réarrangement atomique pour élucider l'ensemble des problèmes posés par une désintégration par capture orbitale comme on peut étudier une désintégration α ou β par une méthode de spectrographie appropriée. Il importe au premier chef de connaître avec précision la totalité des causes possibles de l'excitation du cortège ; ce qui suppose une analyse simultanée des rayonnements γ et e^- comparés aux rayonnements X et Auger.

Pour répondre à cette nécessité nous avons réalisé un certain nombre d'appareillages dont nous donnons la description dans ce chapitre.

1° Spectrographie γ :

A) Compteur proportionnel gazeux pour les rayonnements X et γ d'énergie faible ($<$ 150 keV).

B) Spectromètre à scintillations pour les rayonnements γ d'énergie supérieure à 10 keV.

Les deux méthodes se recoupent, car jusqu'à 50 keV la résolution du compteur proportionnel est meilleure, mais son efficacité moindre.

2° Spectrographie β :

On a construit une lentille magnétique en collaboration avec M. Deschamps.

3° Enfin pour simplifier l'étude de certaines captures aboutissant à des transitions isomériques nous avons utilisé des méthodes de coïncidences :

a) coïncidences par les méthodes électroniques classiques ;

b) coïncidences par intégration d'énergie en utilisant le compteur proportionnel avec source interne.

Spectrométrie par compteur proportionnel. — Cette méthode a été développée peu après la guerre, indépendamment par le groupe de

Pontecorvo au Canada (77) et celui de Curran en Angleterre (20). Elle permet d'analyser des rayonnements γ et $e^{\pm}$ jusqu'à des valeurs de quelques dizaines d'électrons-volts. Les meilleurs résultats sont obtenus en introduisant les sources sous forme gazeuse dans le compteur. Toutefois cette méthode n'est pas possible pour n'importe quel élément et exige le plus souvent la préparation de composés chimiques gazeux de synthèse difficile ou dangereuse. Nous avons utilisé la technique du compteur proportionnel de deux manières différentes :

a) pour les rayonnements X et γ d'énergie comprise entre 1 keV et 150 keV, en plaçant les sources extérieurement au compteur en face d'une fenêtre mince;

b) pour l'étude simultanée des rayonnements X et des électrons en introduisant la source à l'intérieur même du compteur sur une sonde portée au potentiel convenable pour ne point perturber le champ électrique.

Rappel sur le fonctionnement d'un compteur proportionnel. — Un compteur proportionnel est essentiellement constitué par un condensateur cylindrique à gaz. Une particule ionisante décrivant sa trajectoire dans le volume utile du compteur y crée un nombre n d'ions primaires : n est proportionnel à l'énergie E que la particule perd dans le volume utile. On a en effet $n = E/A$ (A étant l'énergie nécessaire pour créer une paire d'ions dans le gaz). Les travaux de Curran (20) et Valentine (89) ont montré que cette quantité A est pratiquement constante pour des électrons de 200 eV jusqu'à quelques centaines de keV. Il y a ainsi linéarité entre l'énergie perdue par la particule détectée et l'ionisation produite dans le détecteur pratiquement dans tout le domaine d'utilisation. Le champ électrique accélère ces n ions ; chacun produit en moyenne N paires d'ions secondaires. La charge totale finalement collectée est $q = n.N.e$ (e étant la charge d'un électron).

Il est facile de montrer que la multiplication n'a lieu que très près du fil où le gradient du champ électrique est très grand, soit dans les conditions de notre appareillage environ 1/10 de millimètre autour du fil qui constitue l'électrode axiale. Ceci explique pourquoi l'on ne trouble pas trop cette multiplication en introduisant une sonde à distance suffisante de l'axe du compteur.

Les ions positifs étant relativement lents, nous avons travaillé en collection dite électronique, ce qui revient à introduire une constante de temps dans le circuit électronique suffisamment courte pour ne pas tenir compte de l'apport de charge des ions positifs. Même ainsi la durée de collection des électrons est de l'ordre de 10^{-6} secondes.

Description du compteur (fig. 1). — C'est essentiellement un cylindre de Cu de 76 mm de diamètre, fermé aux deux extrémités par des doubles flasques de plexiglass, l'étanchéité étant assurée par des joints toriques. Le fil de tungstène central a un diamètre de 3/100 de milli-

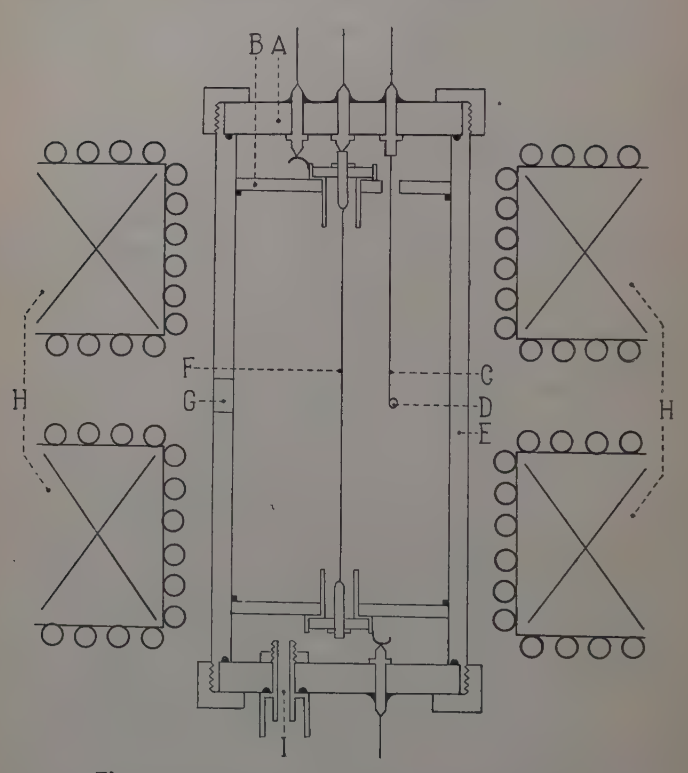


Fig. 1. — Compteur proportionnel avec sonde.

A et B. Flasques de plexiglass.
C. Sonde.
D. Source.
E. Coque en laiton.
F. Fil de tungstène.
G. Fenêtre.
H. Bobinage.
I. Vide.

mètre. Il est tendu entre les deux flasques internes de plexiglass qui sont fixes. La sonde est portée par l'une des flasques extérieures. Les connexions électriques sont assurées par des contacts à ressort.

Une fenêtre latérale en Al de 3,7 mg/cm² permet le fonctionnement en source extérieure. Le compteur est placé coaxialement à deux bobines d'Helmholtz qui créent un champ magnétique de 30 gauss/A

dans le volume utile du compteur. Les sondes sont constituées par du fil de Ni de 1/10 de millimètre. Celui-ci porte à son extrémité une boucle en fil de tungstène de 3/1 000 sur laquelle est tendue une feuille mince en chlorure de polyvinyl (Rhodopas). La source est déposée par goutte sur cette dernière.

Appareillage électronique. — Nous avons réalisé, d'après un schéma communiqué par le Professeur Baldinger de Bâle, un amplificateur de 10 Mc de bande passante et dont le gain maximum est de 200 000. Le bruit de fond de l'ensemble préampli-amplificateur ramené à l'entrée est de 10 μV d'amplitude environ. Les impulsions de sortie, d'une amplitude maxima de 85 volts, étaient analysées par un sélecteur d'impulsion du C. E. A. Les courbes différentielles, obtenues en utilisant celui-ci, étaient normalisées par vérification du comptage intégral.

Les impulsions utilisées avaient selon les cas de 3/10 à 1 μs de temps de montée et 4 à 10 μs de largeur totale.

Pouvoir séparateur. — Le gaz de remplissage du compteur varie suivant l'énergie du photon à étudier. Pour des énergies de 1 keV à

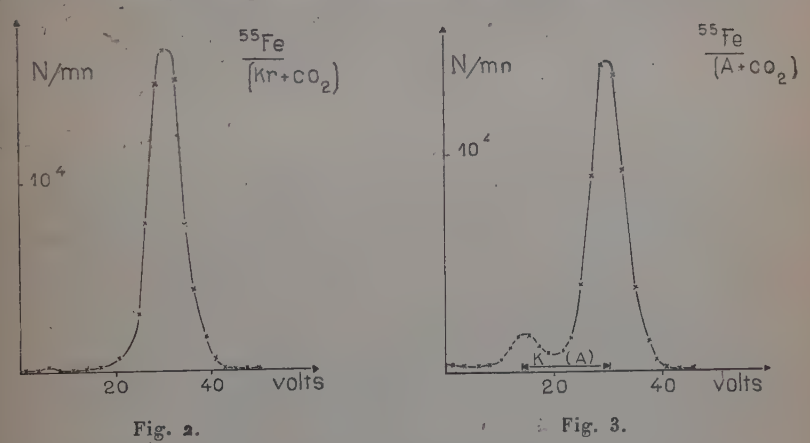


Fig. 2.   Fig. 3.

Fig. 2. — Rayonnement K du Mn au Kr
(pic d'échappement négligeable le rayonnement L du Kr est absorbé).

Fig. 3. — Rayonnement K du Mn à l'A
(le rayonnement K de A sort partiellement.
Il apparaît un pic d'échappement).

15 keV on utilise l'argon. Pour des énergies plus élevées, le coefficient d'absorption photoélectrique de l'A devient trop faible et il faut avoir recours soit au Kr, soit au Xe. Nous avons constamment utilisé des

mélanges de ces gaz avec 12 p. 100 de CO_2. Chacun de ces mélanges étant préalablement préparé dans un ballon de verre, il suffisait de le liquéfier dans un petit ballon annexe pour le détendre ensuite dans le compteur. L'expérience terminée on ramène le mélange dans son réservoir. De cette façon, il se conserve des mois sans s'altérer. La multiplication est, en effet, très sensible aux impuretés de gaz électronégatifs, en particulier à l'oxygène.

Expérimentalement, le pouvoir séparateur obtenu était de :

19 p. 100 pour le rayonnement K de Mn soit 5,9 keV ;
14 p. 100 pour le rayonnement K de Cu soit 8 keV ;
12 p. 100 pour le rayonnement K de Rh soit 20,2 keV.

L'élargissement vers les basses énergies est due à la diminution du nombre No de paires d'ions primaires, ce qui accroît l'importance relative des fluctuations sur cette quantité.

Echappement. — Supposons le compteur rempli avec un gaz lourd comme le Xe. Si un photoélectron est éjecté, à partir de la couche K, par exemple, le réarrangement atomique de l'atome de Xe s'effectue soit par émission d'électrons Auger, soit par rayonnement X. Dans le premier cas l'ionisation due aux électrons Auger s'additionne à celle due aux photoélectrons produits par le rayonnement incident. Au contraire, quand le réarrangement de l'atome de Xe s'effectue par rayonnement X, celui-ci peut s'échapper du compteur. Ainsi, pour un faisceau de photons monoénergétiques arrivant dans le compteur, pourvu que leur énergie soit plus grande que l'énergie de liaison de la couche K du gaz, on a deux groupes d'impulsions résultantes. Les unes correspondent à l'énergie totale des photons incidents E_γ, les autres à une énergie $E_\gamma - E_K$ (E_K étant l'énergie du rayonnement K du gaz de remplissage).

L'intensité de cette deuxième raie dépend du gaz ; elle est peu importante pour l'A (pour lequel le coefficient Auger est très grand) ; elle est, dans le cas du Kr, à peu près égale à celle de la raie principale ; enfin, cette raie d'échappement est presque trois fois plus importante pour le Xe.

J'ai déterminé plus précisément ce rapport pour des énergies variables et trouvé qu'il était sensiblement constant dans le domaine d'énergie utilisé.

Pour le Xe :

a 50 keV (^{169}Yb) $$R = \frac{\text{pic d'échappement}}{\text{pic principal}} = 2{,}5$$

87 » (^{109}Ag) $$R = \frac{\text{pic d'échappement}}{\text{pic principal}} = 2{,}67 \pm 0{,}1.$$

Pour le Kr :

20	keV	(^{103}Pd)	R = 1,25 ± 0,05
22,2	»	(^{109}Pd)	R = 1,25 ± 0,05
50	»	(^{169}Yb)	R = 1,25 ± 0,1
87	»	(^{109}Pd)	R = 1,30 ± 0,1

Linéarité. — Comme nous l'avons vu, les impulsions ont une amplitude variant linéairement en fonction de l'énergie du rayonnement détecté sous réserve évidemment que les électrons ont pu perdre toute leur énergie dans le volume efficace du compteur et de la présence éventuelle du groupe d'impulsions d'énergie partielle signalé plus haut. Cette linéarité était vérifiée expérimentalement à l'aide de rayonnement X et γ de sources radioactives :

(Fe^{55}, Zn^{65}, Yb^{169}, Pd^{103}, Sn^{113}, etc...).

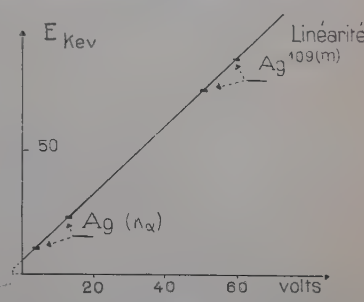


Fig. 4. — Linéarité de la réponse de l'appareillage vérifiée avec le rayonnement X et γ du ^{109}Pd, étudié au Kr. On utilise les pics d'échappement d'énergie = $E_\gamma - E_K$ du Kr.

Efficacité pour le rayonnement γ. — Pour le calcul de celle-ci on a besoin, d'une part, du coefficient d'absorption du gaz pour l'énergie étudiée et, d'autre part, du parcours moyen du faisceau de photons dans le compteur.

a) Les coefficients d'absorption ont été calculés à partir des formules indiquées par Victoreen (90) pour les régions où l'on ne possède pas de résultats expérimentaux. On utilise en particulier pour ces calculs la variation quasi linéaire entre les discontinuités d'absorption, de log μ en fonction de log λ (μ étant le coefficient d'absorption photoélectrique, λ la longueur d'onde du rayonnement).

b) Le parcours moyen dans le cas d'une source extérieure est relativement simple. Il est donné par le diamètre du compteur diminué d'une correction tenant compte des photoélectrons créés près de la paroi qui ne perdent qu'une partie de leur énergie dans le compteur. Cette correction est d'autant plus faible que le champ magnétique dont on peut disposer est plus fort, puisque celui-ci enroule les électrons autour d'une direction voisine de celle de l'axe de symétrie du compteur.

Dans le cas d'une source intérieure montée sur sonde, on l'a déterminé expérimentalement :

Pour le rayonnement KMn de 5,9 keV dû à la capture K de ^{55}Fe, le coefficient μ/ρ, calculé pour le Xe est 800 ; la source étant à 2 cm de la paroi, l'intensité des photons sortant du compteur est largement inférieure à 10^{-4} de l'intensité émise par la source. La mesure donne aussi directement l'intensité totale des photons émis par ^{55}Fe. Si maintenant on remplit le compteur à des pressions P inférieures à la pression atmosphérique et à l'A, l'efficacité décroît avec la pression.

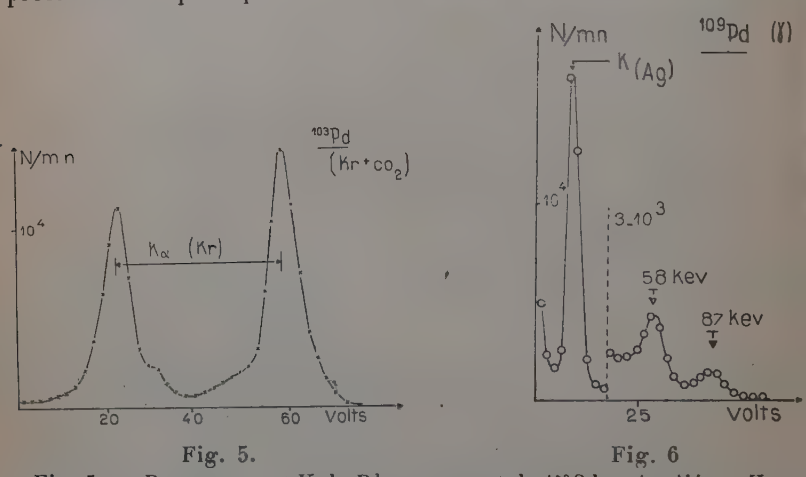


Fig. 5. Fig. 6

Fig. 5. — Rayonnement K de Rh provenant de ^{103}Pd et étudié au Kr. Le pic d'échappement est presque aussi important que le pic principal.

Fig. 6. — Rayonnement K et γ de ^{109}Ag provenant de la désintégration de ^{109}Pd étudié au Xe. Le pic d'échappement du γ de 87 keV, qui a une énergie de 58 keV est plus important que le pic principal.

La fraction sortant du compteur est $I/I_0 = e^{-\mu \frac{P}{76} l}$ (l étant le parcours moyen des photons dans le compteur). Connaissant I_0 par la mesure à l'aide de Xe, on en déduit $\bar{l}$. On a trouvé pour 5,9 keV $l = (5,2 + 0,1)$ cm. La source de ^{55}Fe utilisée pour cette mesure était assez épaisse pour que seuls interviennent les photoélectrons dus au rayonnement KMn, les électrons Auger étant entièrement absorbés dans la matière de la source (on peut pratiquement négliger la fraction qui arrive à en sortir).

Correction due au temps de résolution. — Lorsqu'on étudie des rayonnements de faible intensité et d'énergie plus élevée que le rayonnement principal, on risque d'être gêné par les impulsions,

dues au phénomène le plus probable, et se produisant simultanément aux impulsions moins intenses pendant le temps de résolution τ de l'appareillage. Celui-ci est dû à la collection des électrons dans le compteur ainsi qu'aux caractéristiques du montage électronique.

Limitons-nous au cas de deux rayonnements identiques. Ils donnent une impulsion finale correspondant à une énergie double de celle du phénomène isolé. Le rapport de ces n impulsions fortuites aux N impulsions simples est $\frac{n}{N} = \tau N$. Nous avons déterminé expérimentalement $\tau = 1{,}6 . 10^{-6}$ secondes pour notre appareillage.

Spectromètre γ à scintillations (INa). — J'ai réalisé un spectromètre γ constitué par un cristal d'INa de (2,5 cm $\times$ 2,5 cm) monté sur un phototube EMI 6262, un amplificateur linéaire et un analyseur d'impulsions du Commissariat à l'énergie atomique. Le bruit de fond de l'ensemble permet d'étudier des photons d'énergie $>$ 3 keV.

Rendement du spectromètre (fig. 7). — L'expérience a montré que le rendement en scintillations d'un cristal d'INa parcouru par des

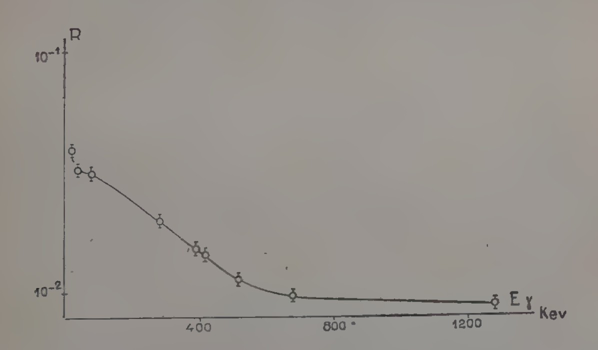


Fig. 7. — Rendement du spectromètre en fonction de l'énergie du γ.

électrons, est proportionnel à l'énergie de ces électrons. La détection des photons s'effectue par leur absorption photoélectrique ou Compton (en négligeant la création de paires).

a) Un photon d'énergie E_γ donne des photoélectrons d'énergie $E_\gamma - E_n$, où E_n est l'énergie de liaison de l'électron arraché dans le détecteur. Le réarrangement de l'atome excité étant également détecté on obtient une impulsion proportionnelle à E_γ ; si le rayonnement X de réarrangement sort du cristal, l'impulsion est proportionnelle à $E_\gamma - E_x$.

b) Dans le cas d'effet Compton, on a encore une réponse proportionnelle à E_γ si l'ensemble des photons secondaires est arrêté dans le cristal et, dans le cas contraire, un spectre continu correspondant aux diverses possibilités d'échappement des photons secondaires.

En spectrographie, on utilise seulement le groupe d'impulsions, dit pic « photoélectrique », qui constitue la réponse du cristal à une énergie utilisée dans celui-ci E_γ.

Le rendement du cristal est défini comme le nombre d'impulsions du pic photoélectrique au nombre de photons émis par la source. $R = \omega_\gamma . \varepsilon_p$ (ε_p étant la probabilité pour un photon d'énergie E_γ et émis dans l'angle solide ω_γ de donner une impulsion comptée dans le photo pic).

Comme l'importance relative de l'échappement des photons secondaires Compton et des X de INa varie avec la grosseur du cristal et la géométrie du dispositif, on a préféré déterminer directement le rendement du spectromètre avec des isotopes dont le schéma de désintégration est connu et des sources étalonnées. Nous donnons ce rendement dans le tableau correspondant.

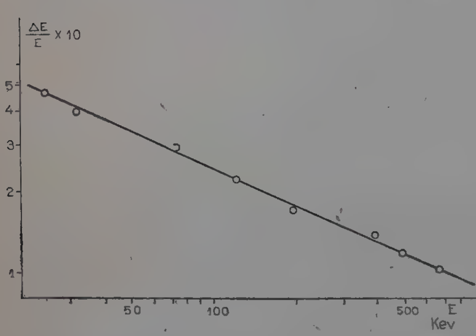


Fig. 8. — Pouvoir séparateur du spectromètre déterminé avec des rayonnements d'énergie connue.

Résolution (fig. 8). — La résolution de l'appareil a été mesurée en fonction de l'énergie des photons incidents (voir fig. 9).

Elle est définie comme la largeur à mi-hauteur du pic photoélectrique sur son amplitude la plus probable.

Spectromètre β à lentille magnétique. — On a utilisé pour la spectrométrie des électrons une lentille mince à focalisation annulaire possédant un pouvoir séparateur de l'ordre de 3 p. 100, réalisée au laboratoire en collaboration avec Y. Deschamps. Les électrons sont détectés par un compteur à scintillations (EMI 6262 lié à un cristal d'anthracène). Le courant électrique des bobines est stabilisé électroniquement.

L'étalonnage du spectromètre (énergie des électrons en fonction de l'intensité du courant) a été effectué à l'aide des raies principales du dépôt actif du Th en utilisant les valeurs de H donné par Arnoult.

On détermine l'intensité des raies électroniques en prenant une forme linéaire pour leur front vers les grandes énergies et une forme exponentielle pour le front des énergies faibles ; on a vérifié avec les raies de conversion de Sn et RaD, par exemple, que cette façon d'opérer était correcte.

Méthode de coïncidences. — Pour certaines études sur le ^{113}Sn j'ai été amené à construire un dispositif de coïncidences X — e^-, constitué de deux compteurs Geiger-Muller, placés aux deux extrémités d'un canalyseur cylindrique; la source située au milieu du canalyseur voit les fenêtres des deux compteurs sous le même angle solide $\omega = 3,1.10^{-3}$. Deux aimants permanents permettent, le cas échéant, d'éliminer les électrons. On a vérifié qu'en présence des aimants aucun électron ne pénétrait dans les compteurs avec les électrons du spectre du RaE.

Les compteurs de type « cloche » ont des fenêtres de mica de 2,9 mg/cm^2, une longueur efficace d'environ 10 cm et sont remplis avec du Xe. J'ai déterminé leur rendement total $R = \omega_\gamma \varepsilon_\gamma$, en fonction de l'énergie du photon incident, avec des isotopes de schéma de désintégration bien établis soit par mesure absolue, soit par coïncidences. J'ai utilisé à cet effet en particulier ^{103}Hg, ^{198}Au, ^{22}Na, ^{137}Cs, ^{60}Co.

L'amplificateur à coïncidences est un appareil à deux voies du Commissariat à l'Energie atomique, dont le temps de résolution mesuré est $\tau = (3,6 \pm 0,1).10^{-7}$ s.

Le rendement en coïncidences était déterminé avec une source de ^{60}Co. Les fluctuations de ce rendement nous ont amené à le contrôler fréquemment.

CHAPITRE III

Application des méthodes expérimentales précédentes à l'étude de quelques nucléides.

Etude du ^{65}Zn.

Introduction. — J'ai essayé au cours de ce travail, commencé en 1952, de mesurer avec précision le rapport d'embranchement capture K/émission β^+ de la transition ^{65}Zn — ^{65}Cu. Une mesure précise de ce rapport doit permettre en effet d'éclaircir un point important relatif aux transitions interdites par le moment orbital l.

La transition entre les états fondamentaux du ^{65}Zn et du ^{65}Cu a une

valeur du produit $f_0.t = 10^{-7}$. Le modèle en couches prévoit qu'elle doit être de la forme $\Delta\mathfrak{J} = 1$, $\Delta l = 2$, les états du ^{65}Zn et du ^{65}Cu étant respectivement $f\ 5/2$ et $p\ 3/2$. Les transitions de ce type interdites en l, doivent posséder un spectre β^+ s'écartant un peu de la forme permise correspondant aux transitions $\Delta\mathfrak{J} = 0,1$ et $\Delta l \neq 0$.

Dans les cas analogues du ^{14}C et du ^{32}P, le spectre β^- a une forme permise. Nataf et Bouchez (66) et Pursey indépendamment, ont proposé d'attribuer ce fait à la présence d'un faible pourcentage de transition $\Delta l \neq 0$. Il suffit que la proportion de cette dernière soit de l'ordre de 5.10^{-3}.

L'écart entre les formes de spectre $\Delta l = 2$ et $\Delta l = 0$ est faible et, comme les positons représentent seulement $\sim$ 1 p. 100 des désintégrations, ce genre d'étude est très délicat. La comparaison du rapport d'embranchement R = capture K/β^+ doit être plus facile puisque les valeurs prévues théoriquement diffèrent d'un facteur 2.

$$R \cong 17 \quad \text{pour} \quad \Delta l = 2,$$
$$R \cong 30 \quad \text{pour} \quad \Delta l = 0.$$

Cependant des doutes sur l'exactitude du schéma de désintégration et la dispersion des résultats expérimentaux relatifs à certaines valeurs numériques n'ont permis que depuis peu une comparaison valable avec la théorie.

Résumé des résultats expérimentaux en 1952. — Lorsque nous avons abordé l'étude de cet isotope en 1952, la situation était la

Tableau IV

	Auteurs
Energie du γ	
1,14 Mev	Dutsch, Roberts et Elliot (22)
1,118 Mev	Yensen, Laslett et Pratt (95)
$1,114 \pm 0,005$ Mev	Mann, Rankin et Daykin (52)
Coefficient de conversion du γ de 1,11 Mev	
$(2,28 \pm 0,26)\ 10^{-4}$	Waggoner, Moon et Roberts (91)
$(1,8 \pm 0,2)\ 10^{-4}$	Sakaï et Hubert (83)
Energie maxima du spectre β^+ (en keV)	
0,32	Peacock, Yones et Oyerman (72)
$0,325 \pm 0,002$	Mann, Rankin et Daykin (52)
0,32	Yuasa (96) (97)
0,327	Sakaï et Hubert (83)

suivante. On pouvait considérer que l'essentiel de la désintégration s'effectue par capture K avec une faible proportion de l'ordre de 1 p. 100 d'émission β^+. D'autre part, un rayonnement d'énergie 1,11 Mev est en coïncidence avec environ 50 p. 100 de la capture K.

Les diverses mesures de l'énergie du photon de 1,11 Mev et de son coefficient de conversion, l'énergie maxima du spectre β^+ et le rapport de la capture aboutissant au niveau de 1,11 Mev à la capture totale étaient en bon accord et semblent bien établies. Nous les rassemblons dans le tableau IV.

Par contre les diverses déterminations du rapport de la capture K et de l'émission β^+ entre les états fondamentaux présentaient une très grande dispersion.

Les mesures de l'énergie maxima du spectre de positons sont de plus en plus en accord avec le seuil de la réaction ^{65}Cu(p, n)^{65}Zn, Schoupp et coll. (85).

Enfin si on appelle K2 l'embranchement de capture K conduisant au niveau de 1,11 Mev de ^{65}Cu et K1 l'ensemble du reste des autres captures K, les valeurs obtenues sont indiquées dans le tableau V.

TABLEAU V

K2/K1	
54/46	Good et Peacock (29)
56/44	Furberg (26)
55,2/44,8	Major (48) (49)
Rapport γ/β^+	**Auteurs**
20,4	Good et Peacock (29)
16	Zumwalt (99)
19	Major (48)
65 ± 5	Griffiths (31)
38 ± 7	Bouchez et Perrin (8)
31 ± 5	Perrin (75)
20 ± 3	Yuasa (96) (97)
29 ± 5	Sakaï et Hubert (83)
24 ± 4	Sakaï et Hubert (83)

Certains auteurs avaient proposé une plus grande complexité du schéma de désintégration pour des raisons diverses :

a) Forme du spectre β^+ différente de la forme permise et pouvant s'interpréter avec plusieurs spectres (Yuasa (35)).

b) Coïncidences des positons avec un photon et des électrons de 200 keV signalées par Cohn et Kurbatov (15).

c) Indication au spectromètre à scintillations d'un photon de 210 keV signalé par Bouchez (8).

L'étude plus récente effectuée par Bouchez, Huber, Perrin et Sakai (83), montre que le γ de 200 keV s'il existe a une intensité inférieure à 10^{-3}, d'après les mesures au compteur à scintillations et que la raie électronique de 200 keV qui lui correspondrait a une intensité inférieure à 3.10^{-4} d'après les mesures au spectromètre magnétique.

Le schéma de désintégration pouvant être considéré comme fixé, il était justifié de préciser le point particulier de la nature de la transition entre états fondamentaux.

Mesure du rapport capture K/émission β^+. — J'ai effectué ces mesures en introduisant la source sur une sonde à l'intérieur du compteur, lui-même placé dans le champ magnétique. La source était déposée sur film mince (Rhodopas). Le film était lui-même supporté par une boucle de fil de tungstène de 1/100 de millimètre fixée au bout de la sonde. La matière de la source était négligeable (inférieure à 4 $\mu g/cm^2$).

Le spectre d'impulsion obtenu est composé, d'une part, de la raie due aux rayonnements X et Auger, d'autre part, du spectre de positons. Le fait de pouvoir analyser ce dernier en énergie permet de distinguer les impulsions dues aux positons de celles dues éventuellement aux effets Compton du photon de 1,11 Mev sur les parois du compteur (l'expérience a, du reste, montré que ce dernier effet est peu important).

Pour mesurer le rayonnement X, on a tenu compte seulement des photoélectrons du rayonnement K qui sont moins perturbés par la sonde que le rayonnement Auger.

Pour mesurer le rayonnement K, j'ai opéré à pressions variables en utilisant comme gaz de remplissage du compteur le Xe ou l'A. Une première série de mesures a été faite en négligeant pour les photoélectrons l'effet de parois ; ceci semblait justifié par l'accord observé entre la valeur calculée et celle trouvée expérimentalement du parcours moyen des photons de 5,9 keV de ^{55}Fe. Une redétermination du même parcours moyen pour l'énergie du rayonnement K du Cu, qui n'est pourtant que de 8 keV, a montré que cet effet n'était pas négligeable.

Au-dessous de 30 keV, le spectre de positons est évidemment masqué par le rayonnement X et il faut alors procéder par extrapolation.

Finalement l'intensité totale des photons K observée, par rapport au spectre β^+, est :

$$n_k/n_+ = 20 \pm 2.$$

En utilisant alors un rendement de fluorescence de 42 p. 100, on btient :

$$\text{Capture K totale}/\beta^+ = 47 \pm 5.$$

Il faut observer ici que les valeurs expérimentales de ce rendement le fluorescence oscillent entre 0,40 et 0,48, que la courbe moyenne btenue à partir de l'ensemble des résultats expérimentaux en fonc- ion de Z tracée par Broyles, Thomas et Haynes (12) donne 0,44 et que les calculs théoriques non relativistes de Burhop (14) conduisent à 0,37. On voit que l'incertitude due au rendement de fluorescence seul est de l'ordre de 10 p. 100.

En ce qui concerne l'embranchement des captures, l'accord satis- faisant entre les diverses mesures permet de prendre leur moyenne à une bonne précision. On arrive ainsi à 55,1 ± 0,6 p. 100 de capture K vers l'état fondamental.

Nos mesures conduisent alors à 26 ± 3 comme rapport de capture K à l'émission β^+ entre les deux états fondamentaux.

Mesure du spectre β^+. — L'analyse énergétique du spectre de posi- ons par diagramme de Fermi donne une énergie maxima de 311 ± 10 keV qui est en accord avec les résultats antérieurs. Au point

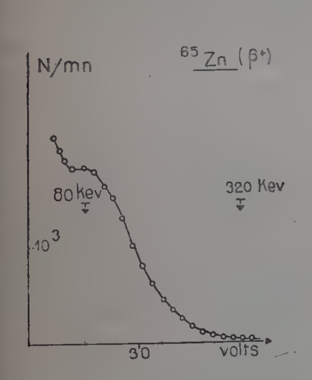


Fig. 9. — Spectre β^+ au compteur proportionnel. La source radioactive est montée sur la sonde interne au compteur.

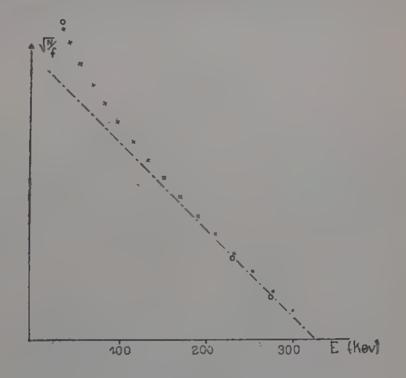


Fig. 10. — Diagramme de Kurie du spectre obtenu au spectrographe magnétique.
• Points correspondants à une forme de spectre permis mais corrigé de l'effet de matière et de la résolution de l'appareil.
+ Points expérimentaux bruts.

de vue forme du spectre, on trouvait un excès de positons pour les énergies inférieures à 150 keV. Toutefois, il est bien évident que le pouvoir de résolution de l'appareil ne permet pas d'espérer une étude

aussi fine dans ce domaine que la spectrographie magnétique. D'autr part, les raies obtenues pour des électrons émis par la source son nettement élargies par rapport aux raies de photoélectrons, comm on le verra à propos du ^{103}Pd. Ceci est vraisemblablement dû a support source qui ne peut quand même pas être infiniment mince e perturbe localement le champ électrique accélérateur des ions.

On a repris cette étude de forme avec un spectrographe magnéti que, du type lentille mince, où la détection est assurée par crista d'anthracène et photomultiplicateur.

On a opéré avec une source de 2 mg/cm². L'écart par rapport à l forme permise dans ce cas coïncide entièrement avec l'effet provoqu par la matière de la source, calculé en appliquant l'analyse de Owe et Primakoff (71), qui tient compte de la résolution de l'appare ainsi que de l'élargissement des raies pour sources épaisses. L'élar gissement était étudié expérimentalement sur les raies du RaD L'énergie maxima du spectre trouvée par cette méthode es 324 ± 4 keV.

Schéma de désintégration du ^{65}Zn. Comparaison des résultat expérimentaux avec la théorie. — *Schéma de désintégration.* — Le résultats expérimentaux permettent de déterminer les spins et parité des niveaux de ^{65}Cu et d niveau fondamental de ^{65}Zn En effet, la capture K abouti sant à l'état de 1,11 Mev d ^{65}Cu est permise, à considér son produit $F_0.t$. Il n'y a do pas de changement de parité a cours de cette transition. L caractère E2 du photon d 1,11 Mev, établi par son coeff cient de conversion, mont que les deux niveaux de ^{65}C ont également même parit Le spin mesuré de ^{65}Cu est 3/

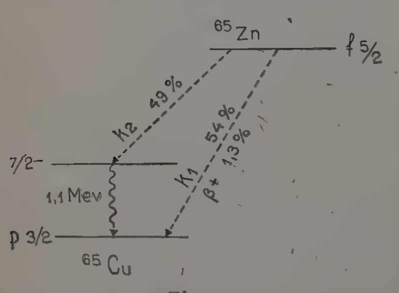


Fig. 11.
Schéma de désintégration du ^{65}Zn.

Le spin de l'état excité est donc 7/2. Le produit $F_0.t$ de la transitio entre états fondamentaux 7,0 est anormalement grand pour une tra sition permise mais il serait bien plus anormalement petit pour u transition deux fois interdite nécessaire pour expliquer la conservatio de la parité. Le spin de ^{65}Zn doit donc être 5/2.

Le modèle en couches prévoit les états *p* 3/2 et *f* 5/2 pour les éta fondamentaux de ^{65}Cu et ^{65}Zn. Ceci est en parfait accord.

Caractères de la transition entre états fondamentaux. — A cours de ces expériences ont paru simultanément la publication d'u nouvelle série de mesures de T. Yuasa (98) effectuées au spectrograp

magnétique et au compteur à scintillations et un travail de Perkins et Haynes (73) effectué au spectromètre β avec des sources de très forte activité spécifique. Il semble intéressant de comparer l'ensemble des mesures récentes entre elles avant de les confronter avec la théorie, en incluant dans cette comparaison les travaux de Bouchez, Huber, Perrin et Sakai :

1° Forme du spectre β^+ : Huber a trouvé une diminution de l'écart par rapport à la forme permise avec la masse superficielle de la source.

Yuasa trouve un léger excès de positons au-dessous de 120 keV, mais la précision de ces mesures diminue dans cette région.

Y. F. Perkins et Haynes trouvent une forme permise jusqu'à 50 keV.

J'ai trouvé que jusqu'à 30 keV l'écart entre la forme permise et la forme expérimentale obtenue avec le spectrographe utilisé s'explique entièrement par la matière des sources.

2° Rapport capture K/β^+ : La dispersion est notablement réduite :

Bouchez, Huber . . .	$R = 30 \pm 3$
Perkins, Haynes . . .	$R = 28 \pm 3$
Yuasa.	$R = 22 \pm 3$
Présent travail. . . .	$R = 26 \pm 3$

Conclusion. — La forme du spectre β^+ est au moins très voisine de la forme permise. On se trouve bien dans une situation analogue à celle du ^{14}C ou du ^{32}P.

En ce qui concerne le rapport capture K/β^+ la valeur moyenne des résultats expérimentaux se situe entre 25 et 28. Les calculs théoriques effectués par différents auteurs aboutissent aux valeurs :

Pour :	$\Delta l = 0$	$R = 32,5$	selon	Yuasa
		$= 31$	»	Bouchez
		$= 29$	»	Perkins
	$\Delta l = 2$	$R = 18$	»	Major, Bouchez
		$= 17,8$	»	Yuasa

On voit que les valeurs expérimentales sont en moyenne nettement plus voisines de la valeur prévue théoriquement pour $\Delta l = 0$.

On peut donc affirmer qu'il y a bien mélange des deux types de transitions $\Delta l = 0$ et $\Delta l = 2$, mais il semble encore bien aventuré de pondérer ce mélange.

Transition ^{103}Pd → ^{103}Rh.

Introduction. — ^{103}Pd et ^{103}Ru conduisent également au ^{103}Rh, l'u par capture orbitale, l'autre par émission β^-.

a) L'étude de ^{103}Ru, identifié dès 1936 par Livingood (46), a ét effectuée en particulier par Mandeville et Shapiro (51) à l'aide de l méthode de coïncidences-absorption et au spectrographe magnétiqu par Kondaiah (41), Saur et coll. (84), Mei et coll. (61) et enfin par l groupe de Cork (19). L'ensemble de ces travaux permet de conclur à l'existence certaine de niveaux de 40 keV et 538 keV pour ^{103}Ru (l niveau de 40 keV correspondant à un état isomérique). Cork propos de plus des niveaux à 53 keV et 611 keV.

b) Le ^{103}Pd a été identifié plus tardivement par Brosi (11), Matthew et Pool (56). Ces derniers ont montré que l'essentiel de l'activité d ^{103}Pd est due au rayonnement X de Rh et, qu'au cours de la décrois sance de celui-ci, apparaît l'état isomérique de 40 keV de ^{103}Rh do la période est de 54 minutes. En 1950, I. Y. Mei et coll. (61) l'o étudié au spectrographe magnétique simultanément avec le ^{103}Rh. I trouvèrent ainsi trois raies électroniques interprétées comme conve sion du photon de 40 keV et rayonnement Auger de Rh. Aya cherché les photons avec des radiateurs de Cu et de Pb ils conclue à l'absence de rayonnements γ de 40, 53 ou 498 keV.

c) Ainsi, lorsque nous avons abordé l'étude de ce nucléide po déterminer l'énergie de la désintégration ^{103}Pd → ^{103}Rh et si possib le comportement de la capture L, on pouvait considérer que le ^{103}P aboutissait par capture orbitale uniquement au niveau isomériq de ^{103}Rh. Toutefois, en 1948, Gunlock et Pool (32) avaient signalé partir des réactions Rh + *d* et Ru + *d* la présence dans le ^{103}Pd deux raies électroniques de 39.9 et 42,7 keV, dont du reste ils donnaient pas les intensités relatives. Ces rayonnements étaie d'énergies voisines. On pouvait craindre qu'ils n'aient pas été sépar dans les autres travaux ; de toute façon, il y avait lieu de se demand s'ils appartenaient à la même transition (par exemple, raie L et M d' même photon converti) ou si existaient deux transitions d'énergi voisines. Nous avons donc pensé qu'il était nécessaire d'éclair d'abord ce point et nous avons entrepris l'étude du ^{103}Pd en coïn dences, par compteur proportionnel et par spectrographie magnétiqu

Parallèlement à ces travaux, Rietjens, Van den Bold et Endt (ont établi l'existence de plusieurs photons d'intensité très faible (in rieure à 1/1 000) par spectromètre à scintillations et Heydenburg Temmer (34) par excitation coulombienne ont mis en évidence niveaux de rotation dans le ^{103}Rh. Nous discuterons plus particuliè ment de ces travaux dans nos conclusions.

Coïncidences-absorption ϵ^{-}-ϵ^{-}. — Elles étaient destinées à vérifier qu'il n'existait pas deux rayonnements électroniques de ~ 40 keV en coïncidences. J'ai opéré avec des compteurs de Geiger-Müller sans parois. Le remplissage simultané était effectué à l'argon (10 cm) + alcool (2 cm). Le support et les écrans étaient en Al mince de 1,6 mg/cm² pour le support source et de 0,128 mg/cm² pour les écrans.

L'inconvénient majeur de cette méthode réside habituellement dans l'intervention de coïncidences dues aux électrons réfléchis dans un compteur et qui reviennent dans le deuxième. Dans ce cas particulier, une telle cause d'erreur ne pouvait intervenir puisque les électrons avaient une énergie suffisamment faible pour ne pouvoir traverser deux fois le support source en Al qui constituait la fenêtre entre les deux compteurs.

L'efficacité de tels compteurs au rayonnement X du Rh est très faible. Le peu de photons K détecté ne gêne pas l'étude des électrons.

Le rendement en coïncidences était très bon, de l'ordre de 95 p. 100. Il était mesuré avec le rayonnement de l'Y.

Ces expériences montrent que si un rayonnement électronique d'énergie supérieure à 10 keV est en coïncidence avec le rayonnement de 36,9 keV, son intensité doit être au plus égale à 1/50 de celle du même rayonnement.

Analyse au compteur proportionnel. — Dans l'appareil décrit au chapitre précédent, j'ai étudié le rayonnement électromagnétique de basse énergie ; en particulier, avec source extérieure au compteur, j'ai cherché à mettre en évidence les photons de 40 keV, 53 keV et si existait un rayonnement de 13 keV. Je montre, dans les figures 14 et 5, les spectres d'impulsions obtenues avec remplissage du compteur en Kr et en Xe. Les seuls rayonnements détectés sont les raies K de Rh et le photon de 40 keV, encore ce dernier a-t-il une intensité très faible $n_\gamma/n_x \simeq 3.10^{-3}$.

Ensuite, la source étant montée sur sonde interne comme il a été expliqué préalablement, on a étudié le spectre obtenu avec l'A et le Xe :

a) Remplissage avec argon : Dans ce cas les photons K de 20 keV apportent une contribution négligeable au spectre vu le faible coefficient d'absorption photoélectrique de l'A à cette énergie. On ne voit pratiquement que les électrons de conversion du γ de 40 keV et les électrons Auger.

b) Remplissage avec Xe. Les photons K sont alors détectés dans environ 30 p. 100 des cas. Si tout ou partie de la raie de 36,9 keV était une conversion K, on devrait trouver une raie d'énergie $= 36 + 20,2 = 57,1$ keV correspondant à la détection simultanée d'un électron

et d'un photon de réarrangement. Cette raie devrait être également présente dans le cas où une partie non négligeable de la raie de

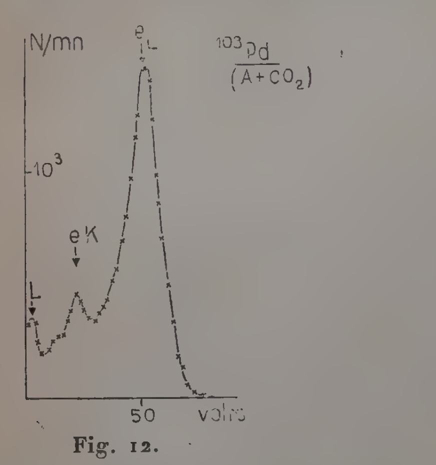


Fig. 12.

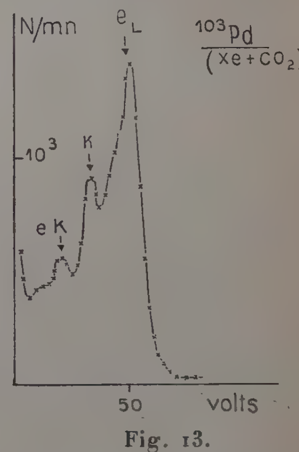


Fig. 13.

Fig. 12. — ^{103}Pd étudié au compteur proportionnel, la source étant montée sur sonde interne. Le gaz de remplissage est l'A.

Fig. 13. — Même montage que la figure précédente, mais le gaz de remplissage est le Xe. Cette fois, le pic de photons K apparaît.

36,9 keV serait en coïncidence avec la capture K (ce qui serait le cas d'une transition de faible multipolarité). Comme l'on n'observe pas une telle raie, ces 2 éventualités sont à rejeter (fig. 12 et 13). Il faut remarquer que les raies électroniques de 17 keV et 36,9 keV, apparaissant seules dans les enregistrements obtenus avec l'A, si elles se distinguent nettement, ont cependant une largeur plus grande que les raies de photoélectrons; pour cette raison, il est difficile de mesurer l'intensité des photons L avec précision. Ne pouvant atteindre la capture L directement, j'ai comparé l'intensité I_K des photons K au nombre de désintégrations N_0 déduit des raies électroniques. On trouve ainsi $I_K/N_0 = 0{,}48$, et, avec un rendement de fluorescence $W_K = 80$ p. 100, on arrive à Capture K totale/$N_0 \simeq 0{,}6$. En fait, la grosse difficulté dans cette mesure réside dans la détermination du rendement du compteur pour

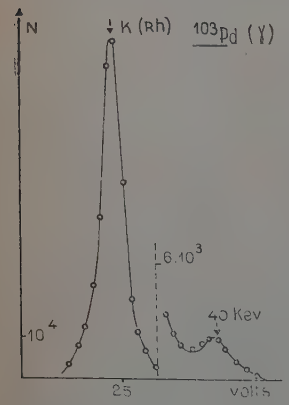


Fig. 14. — Rayonnement X et de γ ^{103}Pd, la source étant cette fois extérieure au compteur, rempli au Xe.

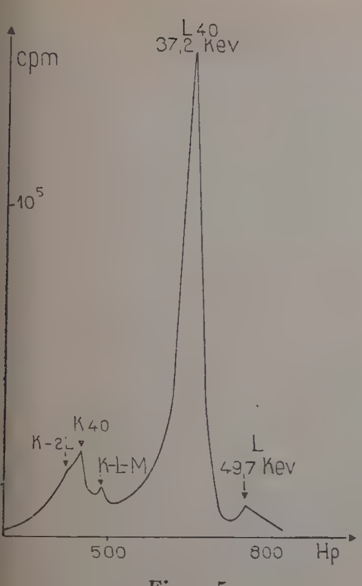


Fig. 15.

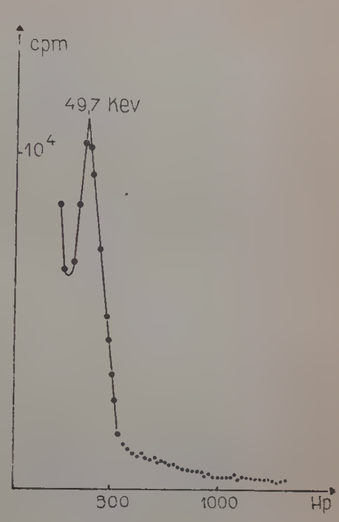


Fig. 16.

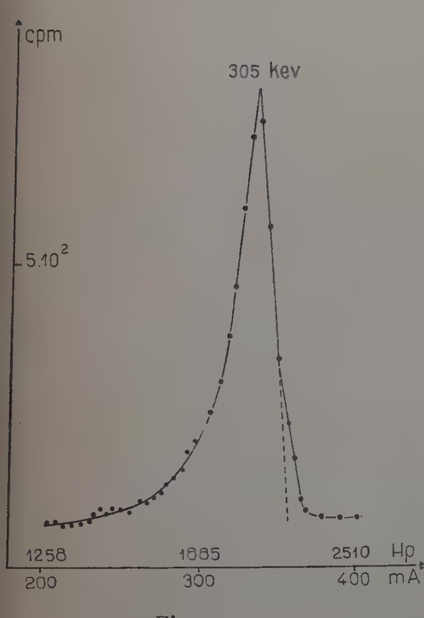


Fig. 17.

Fig. 15. — Spectre d'électrons du ^{103}Pd, entre 10 keV et 50 keV, obtenu avec la lentille magnétique.

Fig. 16. — Spectre d'électrons du ^{103}Pd, entre 40 et 100 keV.

Fig. 17. — Spectre d'électrons vers 300 keV.

une énergie de photons = 20 keV. J'ai utilisé le parcours moyen déterminé pour ^{55}Fe, diminué du rayon de courbure des photoélectrons dans le champ magnétique ; cela conduit certainement à une surestimation de l'efficacité du compteur, comme on le verra plus loin. Il faudrait utiliser un champ magnétique d'au moins 5 000 gauss pour amener le rayon de courbure à une valeur suffisamment faible pour que les pertes au voisinage des parois ne soient qu'une correction du même ordre de grandeur que celle obtenue actuellement pour les photons K du Cu.

Analyse par spectrométrie magnétique. — Le spectromètre utilisé est le même que dans le cas du ^{65}Zn. L'étalonnage est effectué avec les raies A, B, F et I du dépôt actif du ThB en utilisant les résultats d'Arnoult sur les valeurs de H_ρ de ces diverses raies.

Les sources obtenues par irradiation au cyclotron d'Amsterdam étaient séparées par chromatographie au Laboratoire d'Arcueil par MM. Lederer et Bouissières. Les meilleures sources utilisées avaient une masse superficielle inférieure à 100 μg/cm².

La figure 15 montre un spectre obtenu vers les basses énergies ; les raies trouvées sont (Tableau VI) :

1° Une raie complexe dont le maximum apparent correspond à 17,5 keV, mais avec une déformation au voisinage de 16,3 keV. Elle comprend manifestement d'une part une raie dont l'énergie est 17,0 ± 0,3 keV et, d'autre part, une raie Auger (K — 2L) de Rh.

2° Une raie de 19,7 keV correspondant à la raie Auger (K — LM).

3° La raie la plus intense que nous trouvons à 37,05 ± 0,2 keV en excellent accord avec les mesures antérieures.

4° Une raie à 49,7 keV.

5° Enfin, une raie de 301 + 6 keV dont l'intensité est ~ 1/1 000 de la raie principale, et qui paraît trop large pour une raie monocinétique. Il a cependant été impossible de la résoudre en plusieurs composantes.

La raie de 49,7 keV coïncide avec l'une des raies obtenues par Cor dans le ^{103}Ru mais elle n'a pas encore été signalée dans le ^{103}Pd ; son intensité par rapport à la raie de 37 keV est :

$$\frac{I(49,7)}{I(37\ \text{keV})} = (8,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}.$$

La raie de 301 n'a pas été signalée dans le spectre électronique de la transition ^{103}Ru — ^{103}Rh. Son intensité par rapport à la raie de 37 keV est trouvée :

$$\frac{I(301\ \text{keV})}{I(37\ \text{keV})} = (1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}.$$

Leur évolution dans le temps suit la période du ^{103}Pd dans la limite des erreurs statistiques.

Pour préciser la nature de la transition responsable du rayonnement de 49,7 keV, on a particulièrement étudié la région correspondant aux énergies comprises entre 49 keV et 100 keV. Si cette raie était une raie de conversion K on devrait trouver la raie de conversion L vers 70 keV. Nous n'avons rien trouvé dans cette région. Plus généralement s'il existe un rayonnement quelconque dans cette intervalle d'énergie, il est sûrement d'intensité < 1/1 000 de la raie de 49,7 keV. On peut donc affirmer que ladite raie ne peut être qu'une conversion L d'un rayonnement de 52 ± 1 keV.

TABLEAU VI

Energie des électrons (KeV)	Intensité relative (1)	Résultats de Cork (^{103}Ru) (keV) (2)	Interprétation	Energie du rayonnement (keV)
16,2	27.10^{-2}	16,2	Auger K—2L	—
17,0		—	K	40,3
19,8 ± 0,2	10.10^{-2}	19,1	Auger K—L—M	—
30	≃ 7.10^{-2}	29,8	K	53,0
37,2 ± 0,1	1	36,7	L	40,2
—	—	39,0	M	(39,6) (2)
—	—	39,0	N	(39,6) (2)
49,7 ± 0,2	8,50.10^{-2} (± 0,5)	49,7	L	53,0
—	—	272	K	(295) (2)
301 ± 5	1,5.10^{-3} (± 0,03)	—	K + L	324

(1) On a pris pour unité l'intensité de la raie L du 40 keV; c'est à 10 p. 100 près l'intensité par désintégration.
(2) Obtenus à partir de la désintégration du ^{103}Ru; Cork a mis en outre en évidence des électrons de conversion des rayonnements γ de 498 keV et 611 keV. A partir du ^{103}Pd, le 498 keV est très peu intense (3.10^{-4} au lieu de 93 p. 100) et les électrons de conversion ne sont pas visibles; le 611 keV n'est pas excité lors de la désintégration du ^{103}Pd.

Spectre γ de faible intensité. — Au cours de ces études, Rietjens, Van den Bold et Endt travaillant sur des sources intenses ont trouvé au spectromètre à scintillations les raies suivantes :

Energie	Intensité par désintégration
503 keV	0,1 p. 1 000
367 »	0,6 »
305 »	0,1 »
262 »	0,04 »

Ayant obtenu une source d'intensité suffisante, j'ai pu retrouver au spectromètre à scintillations les rayonnements de 500 keV, 360 keV et aussi le rayonnement de 40 keV correspondant à la transition isomérique. Parallèlement, avec une installation dont le pouvoir séparateur était supérieur au nôtre, Mickalowitch et Bouchez ont obtenu les résultats plus précis du tableau ci-joint VII comparés à ceux de l'équipe hollandaise.

TABLEAU VII

Rayonnements X *et* γ *du* ^{103}Pd

E (keV)		Intensité relative d'après Bouchez
Utrecht	Paris	
	K_α (Rh) K_β (Rh)	1
	40 ± 0,5	(2,1).10^{-3}
Pas observé	65 ± 1	(4 ± 0,6).10^{-5}
262 ± 15	Pas observé	
305 ± 8	298 ± 2	(3 ± 0,3).10^{-4}
Pas observé	330	≃ 10^{-4}
367 ± 6	362 ± 3	(21 ± 4).10^{-4}
503 ± 8	498 ± 4	(4,5 ± 0,5).10^{-4}

Heydenburg et Temmer (34), par ailleurs, en bombardant une cible de Rh avec des α doublement ionisés de 6 Mev ont obtenu les photons de 295 keV et 357 keV, dont les courbes d'excitation se présentent comme correspondant à des transitions E2, revenant à l'état fondamental.

Conclusions. — ÉNERGIE DE DÉSINTÉGRATION. — La présence dans le ^{103}Pd des rayonnements de 295, 367 et 498 keV et l'absence de celui de 611 keV (trouvé par Cork et ses coll. dans le ^{103}Ru et confirmé dans un travail récent de Endt et ses coll. (21)), conduisent à penser que la différence d'énergie entre les états fondamentaux du ^{103}Pd et du ^{103}Rh est de l'ordre de 50 keV à 100 keV. Endt a effectué une analyse très détaillée du spectre de photons et, après avoir déduit les diverses raies γ, étudié le spectre de freinage interne correspondant à la capture K. Il trouve pour ce spectre une limite supérieure de $\sim$490 keV, ce qui conduit à une différence d'énergie entre les niveaux nucléaires ^{103}Pd et ^{103}Rh d'environ 20 keV.

Pour une telle énergie de désintégration le rapport des captures L

et K ne dépend que des fonctions d'onde des électrons L_I et K. Les fonctions d'onde de Reitz (84) donneraient $P_L/P_K = 0{,}12$. Les mesures au compteur proportionnel, avec source interne, de l'intensité des photons K par rapport au nombre de désintégrations conduisaient à un P_L/P_K beaucoup plus important, de l'ordre de 0,6. A partir des expériences au spectromètre magnétique, on peut également essayer d'atteindre cette valeur de P_L/P_K. Toutefois, par suite de la difficulté d'estimer l'intensité des électrons Auger (K — 2L) groupés avec les électrons de conversion K du γ de 40 keV, on ne peut obtenir une grande précision. Si l'on appelle W_A le rendement Auger (nombre d'électrons Auger par excitation K) et n_A le nombre d'électrons observés :

$$n_A = \left(\frac{P_K}{P_L + P_K} + \sum \frac{\alpha}{1 + \alpha}\right) W_A.$$

On peut en première approximation poser :

$$\left(\frac{\alpha_K + \alpha_L}{1 + \alpha}\right)_{40} + \left(\frac{\alpha_K + \alpha_L}{1 + \alpha}\right)_{53} = 1\,;$$

on obtient alors $P_K/(P_L + P_K) \cong 0{,}90$ ce qui en première approximation est d'accord avec la théorie.

Schéma de désintégration. — A partir de nos résultats et de ceux de Bouchez et Michalowicz, on peut présenter le tableau VIII qui

Tableau VIII

Niveaux du ^{103}Rh

E_γ (keV)	N_γ	N_K	N_L	α_K	α_L	K/L
K (Rh)	0,80					
40	$1{,}7.10^{-3}$	$\simeq 7.10^{-2}$	0,8	40	470	$(9 \pm 1).10^{-2}$
53	$\lesssim 5\ 10^{-6}$	$\simeq 6.10^{-2}$	$6{,}6.10^{-2}$	$\gtrsim 10^4$	$\gtrsim 10^4$	$\simeq 0{,}9$
65	$3{,}2\ 10^{-6}$	—	$\lesssim 10^{-3}$	—	—	—
299	$2{,}4.10^{-4}$	—	—	—	—	—
324	$\simeq 10^{-4}$	10^{-3}	$\simeq 10^{-4}$	$\simeq 10$	$\simeq 1$	$\simeq 10$
364	$1{,}7.10^{-3}$	—	—	—	—	—
498	$3{,}6.10^{-4}$	—	—	$5{,}5.10^{-3}$ (1)	—	7 (1)
611	$\lesssim 10^{-6}$	—	—	—	—	—

On indique N_γ les nombres de photons, N_K et N_L d'électrons de conversion K et L rapportés à une désintégration.

(1) D'après Mei (61).

résume les données numériques obtenues sur les transitions γ dans ^{103}Rh et le schéma de la figure 18 pour la désintégration de ^{103}Pd et ^{103}Ru. Il subsiste d'ailleurs certaines difficultés à interpréter d'une façon satisfaisante ces deux désintégrations.

L'essentiel de la capture aboutit directement au niveau isomérique de 40 keV. La transition de ce niveau vers l'état fondamental est définie par les coefficients de conversion interne comme E3. Le ^{103}Rh ayant un état fondamental de spin mesuré 1/2, le niveau de 40 keV est 7/2 et il y a changement de parité entre les 2 états. Le modèle en couche prévoit dans cette région des états $p\,\frac{1}{2}$ ou $g\,9/2$. Le niveau fondamental est donc $\frac{1}{2}$ — et le niveau isomérique 7/2 +.

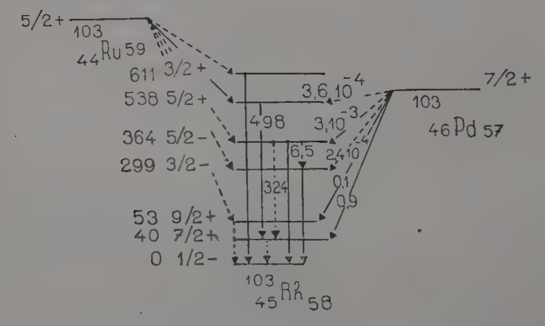


Fig. 18. — Schéma de désintégration du ^{103}Pd et ^{103}Ru.

Nous avons pu établir aussi une transition par capture orbitale vers le niveau de 53 keV, qui a été trouvé par Cork dans la désintégration du ^{103}Ru, mais qui n'avait pas encore été signalé dans la désintégration du ^{103}Pd. Cork a proposé pour le γ de 53 keV le caractère E2. Ceci semble tout à fait impossible. En effet, le coefficient de conversion interne est au moins de 10 et cela ne peut s'interpréter que par une transition au moins M4. On est conduit ainsi à proposer pour le niveau de 53 keV un spin 9/2, soit un niveau $g\,9/2$ en accord avec le modèle en couches.

Les niveaux de 299 keV et 364 keV qui s'identifient avec ceux qu'Heydenburg et Temmer ont obtenus par excitation coulombienne doivent être des niveaux de rotation du niveau fondamental $p\,\frac{1}{2}$.

Le fait d'avoir le nucléon impair dans cet état conduit, comme nous l'avons dit, à un spectre de rotation particulier, avec un paramètre de découplage supplémentaire. Il en résulte que l'on ne peut justifier le caractère de rotation de ces niveaux par leur espacement (on peut

seulement en tirer la valeur du paramètre), et l'argument utilisable est le caractère E2 des courbes d'excitation d'Heydenburg et Temmer.

On attribue ainsi à ces niveaux respectivement les états 3/2 — pour le 299 keV et 5/2 — pour le 364 keV. Ils sont responsables également du γ de 65 keV trouvés par Bouchez et les raies électroniques de 301 keV et 320 keV. Celles-ci correspondent à un branchement du niveau de 364 keV vers celui de 40 keV. Cette transition de 324 keV serait fortement convertie. Ceci constitue du reste une des difficultés du schéma.

Les log de $f.t$ des captures aboutissant au niveau de 40 keV et à celui de 53 keV sont respectivement $\approx 5{,}6$ et $\approx 6{,}6$. La capture vers 7/2 + est sûrement permise ; celle vers 53 keV est soit permise avec $\Delta J = 0$ ou1, sans changement de parité, soit $\Delta J = 0$ ou1, avec changement de parité.

Les $f.t$ des captures vers les niveaux de 299 keV et 364 keV sont respectivement $f.t = 10^9$ et $f.t = 5.10^7$.

Ces valeurs semblent indiquer que ces transitions sont une fois interdites (changement de parité) avec $\Delta J = 2$ pour la première et $\Delta J = 1$ pour la 2e.

On peut donc attribuer au ^{103}Pd le spin 7/2 + et l'état g 7/2 en accord avec le modèle en couches.

Transition $^{113}Sn \rightarrow {}^{113}In$.

Introduction. — ^{113}Sn a été identifié en 1939 par Barnes (2) dans la réaction In + p, et, d'autre part, dans la réaction Sn + p par Livingood et Seaborg (45). Barnes, en particulier, a établi la filiation des périodes de 105 jours et de 105 min qu'il trouvait respectivement dans les fractions étain et indium de la réaction (In + p). Il a pu montrer que la période de 105 min de l'indium correspond à un état isomérique de 393 keV et que ^{113}Sn n'émettait pas de positons. Par contre, il a signalé un photon de 85 keV qui ne fut pas confirmé par les travaux ultérieurs de Coleman et Pool (16), de Thomas et coll. (87), de Cork et coll. (18), et Bowe et Axel (10).

Lorsque nous avons abordé ce travail, deux problèmes se posaient :

a) Le schéma de désintégration, considéré jusque-là comme simplement constitué d'une capture aboutissant à l'état isomérique de ^{113}In, était remis en question par le travail de Cork et coll., qui trouvaient au spectromètre β 2 raies électroniques d'intensité faible. Ils proposaient d'interpréter comme dues à la conversion de 2γ d'énergie 255,2 keV et 400,9 en cascade avec la transition isomérique de 393 keV.

b) L'énergie de la transition n'était pas connue. Thomas et ses

coll. (87), en utilisant un schéma de désintégration simple et en com-
parant au spectromètre β l'intensité des rayonnements Auger à celle
des raies de conversion K et L du γ de 393 keV, avaient trouvé un
rapport Capture L/Capture K très élevé, soit 0,8, mais leur mesure
était très imprécise.

Nous avons cherché à éclaicir d'abord la question du schéma de
désintégration en étudiant les rayonnements γ et e^- au compteur
proportionnel, au spectromètre à scintillations, et au spectromètre β.
Puis on a comparé l'intensité de la capture K au nombre de désinté-
grations totales.

Les sources utilisées avaient une masse superficielle trop impor-
tante pour que l'on puisse étudier avec précision les rayonnements de
très basses énergies, c'est-à-dire les rayonnements L et les électrons
Auger K. Pour une raison analogue, nous n'avons pas pu travailler
en sources intérieures dans le compteur proportionnel. Tous les
essais ont été suivis de pollutions importantes alors que celles-ci
étaient inexistantes dans le cas du ^{103}Pd.

La période obtenue en suivant la décroissance de ^{113}Sn pendant
plusieurs mois est de *119 ± 3 jours.*

Rayonnement** γ **et X. — A) L'étude au compteur proportionnel ne
montre aucun rayonnement γ d'énergie comprise entre celle du

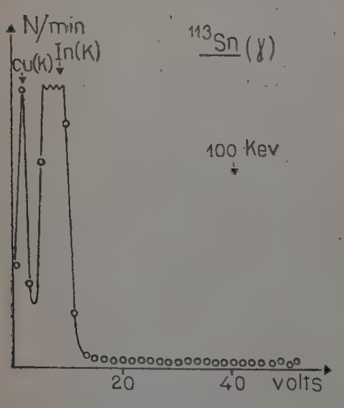


Fig. 19. — Rayonnements X et γ de ^{113}Sn, d'énergie inférieure à 100 keV, étudiés au compteur proportionnel avec remplissage de Xe (le rayonnement du Cu est dû aux parois du compteur).

rayonnement K de l'indium et 100 keV (fig. 19). La limite supérieure
est environ 0,3 p. 1 000.

B) Au spectromètre à scintillations avec cristal de NaI, on n'a pas
observé non plus de photons entre le rayonnement K de In et γ de
393 keV. S'il existe, en particulier, un photon de 255 keV son intensité
est sûrement inférieure au centième de celle du γ de 393 keV. Les
premières courbes semblaient indiquer un rayonnement de très faible

intensité dans la région de 150 keV ; cette indication n'a pas été confirmée par les études ultérieures effectuées avec des cristaux différents.

Dans la source la plus intense que l'on ait pu utiliser, nous avons mis en évidence une raie de 1,1 Mev dont l'intensité est $\approx$ 0,5 p. 100 et son évolution en fonction du temps montre que sa période est au moins égale à celle de ^{113}Sn, mais il n'est pas encore possible statistiquement d'affimer qu'elle appartient bien à cette désintégration.

Rayonnement électronique. — A l'aide du spectromètre déjà utilisé pour le ^{65}Zn et le ^{103}Pd, on a recherché les raies pouvant correspondre à la conversion de photons de 85 keV ou 255 keV. Si de telles raies existent, on peut affirmer que leur intensité est inférieure au 1/100 de celle de la raie de conversion K du γ de 393 keV. En ce qui concerne

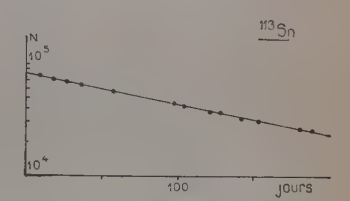


Fig. 20. — Décroissance de la source de ^{113}Sn utilisée.

la raie de 373 keV de Cork, le pouvoir séparateur du spectrographe utilisé serait insuffisant pour la distinguer des raies de conversion de l'état isomérique. Il n'a pas été possible d'étudier les raies Auger.

Schéma de désintégration. — *a*) Je n'ai rien trouvé, aussi bien en électrons qu'en photons, qui puisse être attribué à une transition de 255,2 keV.

b) En ce qui concerne le rayonnement de 400,9 le pouvoir séparateur des appareils utilisés ne permet pas d'éliminer la possibilité d'un rayonnement de cette énergie et d'intensité assez faible, mais on peut faire le raisonnement suivant :

La nature de la transition isomérique est bien définie comme M4 par la période et le rapport des conversions K et L [Graves, Langer, et Moffat (30)] En utilisant ce dernier rapport expérimental et le coefficient de conversion K tiré des tables de Rose, on obtient un coefficient de conversion interne total $\alpha = 0,58 \pm 0,03$. J'ai déterminé expérimentalement ce coefficient de conversion total avec le dispositif décrit et j'ai trouvé : $\alpha = 0,52 \pm 0,05$. Avec un appareil différent, Cook et Hayne ont trouvé $\alpha = 0,56 \pm 0,03$. L'accord de ces valeurs expérimentales et théoriques est satisfaisant. Comme la raie électronique vue par Cork est peu intense, il faut bien que le photon le soit également.

c) Finalement, les 2 transitions proposées par Cork ne peuvent se présenter au plus que comme deux embranchements d'intensité inférieure au 1/100 du nombre de désintégration pour le 255,2 keV et inférieure au 1/10 pour le 400,9 keV.

Capture L/Capture K. — Les sources dont nous avons disposé ne permettant pas de travailler directement sur les rayonnements L, nous avons comparé les intensités des rayonnements de fluorescence K au nombre de désintégrations totales déduit des mesures absolues sur le rayonnement électronique. De toutes façons pour le Sn le rendement de fluorescence est 4 fois plus grand que le rendement Auger. Il est donc préférable de remonter au nombre d'excitations de la couche K par l'intermédiaire du rayonnement X.

Ces excitations sont dues pour une part à la conversion K de l'état isomérique et pour le reste à la capture K. Dans le premier cas, le rayonnement X est en coïncidence avec les électrons de conversion correspondants. L'étude de ces coïncidences permet d'obtenir l'efficacité des détecteurs pour ledit rayonnement X et d'en déduire l'intensité totale du rayonnement de fluorescence.

On a opéré de façon symétrique, c'est-à-dire en détectant simultanément dans chaque compteur à la fois les électrons et les photons. Le rayonnement X étant distingué des photons de 393 keV par absorption dans le Cu, on a tenu compte des pertes dans la source elle-même et de l'absorption dans le canaliseur et les fenêtres du compteur.

On obtient finalement, pour le rapport Capture K/Nombre total de désintégrations, $0,85 \pm 0,10$.

En négligeant les embranchements dont l'intensité ne peut être que faible comme nous l'avons montré plus haut, on en tire une estimation de $P_L/P_K = 0,17 \pm 0,12$.

Ceci ne permet pas de conclure valablement soit sur l'énergie de la transition soit sur le rapport des fonctions d'onde. C'est en accord avec les dernières évaluations de Broyles, Thomas et Haynes (87) et très inférieur à leur première estimation de $P_L/P_K \approx 0,8$.

La désintégration du ^{102}Rh.

Introduction. — Encore peu étudié, le ^{102}Rh fut d'abord produit par action des neutrons rapides sur le rhodium par Hole en 1945 (35). En travaillant à la chambre de Wilson, cet auteur a montré qu'il était émetteur β^+ et β^- en proportions sensiblement égales, l'un et l'autre spectre ayant une énergie maxima d'environ 1,1 Mev. Récemment Marquez (53) au spectromètre β a mis en évidence la complexité

du spectre de positons et un certain nombre de rayonnements électroniques de conversion interne.

Nous avons effectué cette étude avec une source de ^{102}Rh obtenue par réaction Ru(dn) au synchro-cyclotron d'Amsterdam grâce à l'obligeance du professeur Aten ; le ^{102}Rh fut séparé au laboratoire par chromatographie sur papier par Lederer. L'intensité de cette source était trop faible pour nous permettre l'étude du rayonnement électronique avec la lentille magnétique, mais nous avons pu travailler sur les rayonnements X et γ qui sont mal connus. Les expériences ont été effectuées 9 mois après l'irradiation pour n'être pas gêné par les périodes plus courtes.

Etude du spectre. — Le spectre γ obtenu au spectromètre à scintillations montre la présence d'un assez grand nombre de raies γ dont certaines coïncident avec celles proposées par Marquez pour interpréter les électrons de conversion observés au spectromètre β [1]. L'ensemble de nos résultats est résumé dans le tableau IX. Mais le résultat le plus important est que, contrairement aux résultats antérieurs, la capture K est beaucoup plus intense que l'émission de

TABLEAU IX

E_γ keV [1]	I_γ [2]
K (Ru)	100
125 ± 5	54 ± 5
200 ± 4	58 ± 6
475 ± 5	80 ± 10
635 ± 5	26 ± 4
720 ± 20	10
790 ± 20	10
1 085 ± 10	56 ± 6

[1] On n'a pas observé les raies γ de 86,3 keV et 353 keV indiquées par L. Marquez (53)
[2] Intensités relatives rapportées à celle du rayonnement X.

[1] Ces rayonnements s'accordent en général avec ceux observés récemment par D. B. Kochendorfer et R. J. Farner (*Phys. Rev.*, 1954, **96**, 855 A) et par D. Bès et H. Bosch à Buenos-Aires (*C. R.*, Paris 1954 séance du 20 décembre). En outre, N. Perrin dans ce même laboratoire, avec une installation différente de la nôtre, a obtenu des résultats en bon accord avec ceux publiés ici.

positons ; la raie d'annihilation, en effet, n'apparaît pas dans le spectre (pas même lorsque la source de ^{102}Rh est placée entre deux écrans de 500 mg/cm² de Pb). L'émission totale de positons ne doit pas dépasser 5 à 10 p. 100 des désintégrations. Dans l'analyse du spectre, on observe les rayonnements γ de 125 et 195 keV ; celui de 475 keV est le plus intense et rend difficile l'appréciation de l'intensité du pic d'annihilation. Il existe en outre un groupe difficile à analyser entre 600 et 850 keV ; on peut affirmer une raie vers 635 keV mais le groupe d'impulsions restant peut s'interpréter comme dû à 2 rayonnements γ

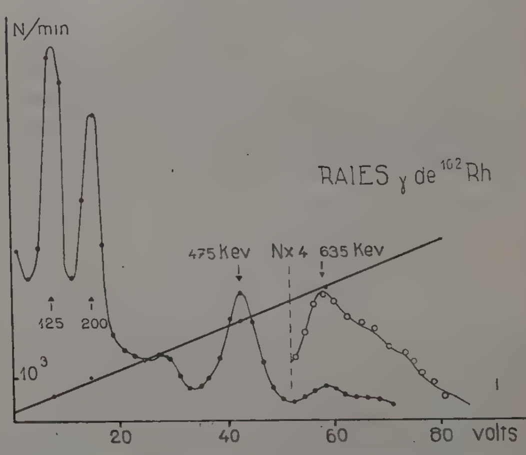


Fig. 21. — Spectre de ^{102}Rh obtenu au spectromètre à scintillations (INa), pour des énergies comprises entre 80 et 800 keV.

de 720 et 790 keV. Enfin, il existe un groupe à 1 090 keV, trop large pour être dû à un seul rayonnement et qui est probablement produit par deux rayonnements d'énergie voisine (1 080 et 1 100 keV environ). Au-dessus de cette énergie, il existe encore quelques impulsions produites par des raies de faible intensité mais notre source était trop peu intense pour permettre une analyse de cette région du spectre.

Etude du rayonnement X. — Jusqu'à ce présent travail, les différents auteurs ont étudié surtout les rayonnements β. Marquez, par exemple (sans du reste étudier les rayonnements de réarrangement atomique) propose un schéma de désintégration en négligeant la capture orbitale. J'ai donc été surpris du peu d'intensité de l'annihilation par rapport à celle des photons, et me suis particulièrement attaché à vérifier la nature du rayonnement X. J'ai déterminé son énergie au compteur proportionnel, au spectromètre à scintillations, et par

absorption sélective. Les trois méthodes conduisent à une énergie de (19,0 ± 0,2) keV, ce qui identifie le rayonnement X comme étant bien K(Ru). A l'aide du compteur proportionnel, on sépare K_α(Ru) (19,2 keV) de K_β(Ru) (21,6 keV), mais il est impossible de distinguer K_α(Pd) (21,1 keV) de K_β(Ru).

D'après la mesure des intensités relatives des raies K_αRu et (K_βRu + K_αPd), il résulte que l'intensité du rayonnement K du Pd est au plus égal au 1/20 de l'intensité du rayonnement K_α de Ru.

Conclusion. — L'essentiel de la désintégration du ^{102}Rh s'effectue donc par capture orbitale, comme le montrent l'abondance des rayonnements X du Ru et la faible intensité des positons (1).

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. Avignon. — *C. R. Acad. Sc. Fr.*, 1953, **237**, 157-159.
(2) S. W. Barnes. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1939, **56**, n° 5, 414-421.
(3) Bergstrom et Thulim. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1950, **79**, 539.
(4) A. Bohr et B. R. Mottelson. — *Collective Nuclear Motion and the Unified Model*, 1954.
(5) A. Bohr. — *Rotational States of Atomic Nuclei*, Copenhague, 1954.
(6) A. Bohr et B. R. Mottelson. — *Collective and Individual. Particle Aspects of Nuclear Structure*, Copenhague, 1953.
(7) R. Bouchez. — *C. R. Sc. Fr.*, 1950, **231**, 139-141.
R. Bouchez. — *Thèse Doct. Sc. Phys.*, Paris, 1950.
(8) R. Bouchez. — *Physica*, Pays-Bas, 1952, **18**, 1171.
(9) R. Bouchez et R. Nataf. — *J. de Phys. et Rad.*, 1953, **14**, n° 4, 217.
(10) J. C. Bowe et P. Axel. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1951, **84**, n° 5, 939-943.
(11) A. R. Brosi. — (Oak Ridge Nat. Lab); Classified Report Mon N-150, 1946; Classified Report Mon N-229, 1947.
(12) C. D. Broyles, D. A. Thomas et S. K. Haynes. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1953, **89**, n° 4, 715-724.
(13) E. H. S. Burhop. — *Proc. Roy. Soc.*, G.-B. 1935, A **148**, 272-284.
(14) E. H. S. Burhop. — *The Auger Effect*. Cambridge University Press.

(1) On peut comparer l'intensité des électrons de conversion donnée par Marquez avec celle des rayonnements γ du tableau I, à partir de la valeur théorique du coefficient de conversion interne de la transition de 475 keV. Un niveau de 475 keV correspond probablement, d'après la statistique sur les noyaux pair-pair, au premier niveau excité (2 +) du ^{102}Ru : le rayonnement γ de 475 keV serait donc E2 et son coefficient de conversion interne ($\alpha = 6.10^{-3}$) d'après les tables de Rose. Il en résulte que le 125 keV ($\alpha_{exp.} \sim 0,1$) serait plutôt un rayonnement M_1 et le γ de 200 keV ($\alpha_{exp.} \sim 3.10^{-2}$) serait un rayonnement E_1.

(15) R. A. Cohn et J. O. Kurbatov. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1950, **78**, n° 3, 318.
(16) K. D. Coleman et M. L. Pool. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1947, **72**, n° 11, 1070-1074.
(17) T. B. Cook et S. K. Haynes. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1952, **86**, n° 2, 190-195.
(18) J. M. Cork, A. E. Stoddard, C. E. Branyan, W. S. Childs, D. W. Martin et J. M. Le Blanc. — *Phys. Rev. U. S. A.*, **84**, n° 3, 596-597.
(19) J. M. Cork et collab. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1952, **86**; n° 4, 575-576.
(20) S. C. Curran, A. L. Cockroft et G. M. Insch. — *Philos. Mag.*, G.-B., 1950, **41**, n° 317, 517-24.
(21) B. de Raad, W. C. Middlekoop, B. van Noyen et P. M. Endt. — *Physica*, Pays-Bas, 1954, **20**, 1278-1286.
(22) M. Deutsch, A. Roberts et L. G. Elliot. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1942, **61**, 389.
(23) T. C. Engelder. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1953, **90**, n° 2, 259-260.
(24) Ference. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1937, **51**, 727.
(25) G. Friedlander et W. C. Orr. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1951, **84**, n° 3, 484-486.
(26) S. E. Furberg. — *Nature*, G.-B., 1951, **168**, 1005-1006.
(27) M. Goldhaber et R. D. Hill. — *Rev. Mod. Phys. U. S. A.*, 1952, **24**, n° 3, 179.
(28) M. Goldhaber et A. W. Sunyar. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1951, **83**, n° 5, 906-918.
(29) W. H. Good et W. C. Peacock. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1946, **69**, n° 12, 680.
(30) G. A. Graves, L. M. Langer et R. D. Moffat. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1952, **88**, n° 2, 344-348.
(31) G. M. Griffiths. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1951, **83**, n° 4, 852.
(32) A. F. Gunlock et M. L. Pool. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1948, **74**, n° 9, 1264.
(33) O. Haxel, J. H. D. Yensen et H. E. Suess. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1949, **75**, n° 11, 1766.
(34) N. P. Heydenburg et G. M. Temmer. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1954, **95**, 861.
(35) N. Hole. — *Ark. f. Math. Astr.*, 1945, **32** A. n° 3, 1-9.
(36) Huber, Humber, Schneider et Shalit. — *Helv. Phys. Acta*, **25**.
(37) R. A. James, A. Ghiorso et B. Orth. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1952, **85**, n° 2, 369-70.
(38) R. W. King et D. C. Peaslee. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1954, **94**, n° 5, 1284-1292.
(39) Klinhenberg. — *Rev. Mod. Phys. U. S. A.*, 1952, **24**, n° 2, 63.
(40) A. W. Knudsen. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1952, **86**, n° 4, 571.
(41) E. Kondaiah. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1950, **79**, 891.
(42) E. S. Konopinski. — *Rev. Mod. Phys. U. S. A.*, 1943, **15**, n° 4, 209.
(43) H. Kuhn et G. K. Woodgate. — *Proc. Phys. Soc.*, G.-B., 1951, A vol. **64**, 1090-1097.
(44) M. Langevin et P. Radvanyi. — *C. R. Acad. Sc. Fr.*, 1954, **238**, 77.
(45) J. J. Livingood et G. T. Seaborg. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1939, **55**, 6671.

(46) J. J. Lieingood. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1952, **50**, 385.
(47) D. Mœder, A. H. Wapstra, G. H. Nijgh et L. Th. M. Ornstein. — *Physica*, Pays-Bas, 1954, **20**, n° 8, 521-538.
(48) J. H. Major. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1952, **86**, n° 4, 631.
(49) J. H. Major. — *C. R. Acad. Sc. Fr.*, 1951, **233**, 947.
(50) I. Malcolm. — *Philos. Mag.*, G.-B., 1948, **43**, n° 435, 1011-1027.
(51) C. E. Mandeville et E. Shapiro. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1950, **77**, n° 4, 439-441.
(52) K. C. Mann, D. Rankin et P. N. Daykin. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1949, **76**, n° 11, 1719-1720.
(53) L. Marquez. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1954, **95**, 67.
(54) R. E. Marshak. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1942, **61**, 431-449.
(55) H. S. W. Massey et E. H. S. Burhop. — *Proc. Roy. Soc.*, G.-B., A **153**, 661.
(56) D. E. Mattews et M. L. Pool. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1947, **72**, n° 2, 163-164.
(57) E. der Mateosian. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1953, **92**, n° 4, 938-940.
(58) M. G. Mayer. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1948, **74**, 1235.
(59) M. G. Mayer. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, n° 1, 22-23.
(60) M. G. Mayer, S. A. Moskowski et L. W. Nordheim. — *Rev. Mod. Phys. U. S. A.*, 1951, **23**, n° 4, 315.
(61) J. Y. Mei, Huddleston et Mitchell. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1950, **79**, 429.
(62) M. M. Miller et R. G. Wilkinson. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1951, **83**, n° 5, 1050-1051.
(63) S. A. Moskowski. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1951, **82**, 35.
(64) R. Nataf. — *C. R. Acad. Sci.*, 1950, **230**, 737-739.
(65) R. Nataf. — *Thèse*, Paris, 1951.
(66) R. Nataf et R. Bouchez. — *J. de Phys. et Rad.*, 1952, **13**, n° 4, 190-199.
(67) R. Nataf et R. Bouchez. — *J. de Phys. et Rad.*, 1952, **13**, n° 2, 81-93.
(68) G. D. O'Kelley et collab. — *Phys, Rev. U. S. A.*, 1950, **80**, n° 2, 293-294.
(69) D. A. Orth et G. D. O'Kelley. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1951, **82**, 758.
(70) D. A. Orth et K. Street. — *Tables of Isotopes*, 1952, Berkeley.
(71) G. F. Owen et Primakoff. — *Rev. Sci. Instr. U. S. A.*, 1950, **21**, n° 5, 447.
(72) Peacock, Jones et Overman. — Plutonium Project Report, 1947, Mon N-432, 56.
(73) Y. F. Perkins et S. K. Haynes. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1953, 92, 687.
(74) C. Perrier, M. Santangelo et E. Segre. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1938, **53**, 104-105.
(75) N. Perrin. — *J. de Phys. et Rad.*, 1953, **14**, n° 4, 273.
(76) Pincherle. — *Nuovo Cim.*, **12**, 81.
(77) B. Pontecorvo. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1952, **75**, 982.
(78) P. Radvanyi. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1952, **235**, 428-430.
(79) J. T. Reitz. — Relativistic Electron Wave Functions. University of Chicago.

(80) L. H. T. H. Rietgens, H. J. Vanden Bold et P. M. Endt. — *Physica* Pays-Bas, 1954, **20**, 107-115.
(81) M. E. Rose et J. L. Jackson. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1949, **76**, 1540.
(82) M. E. Rose. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1951, **83**, 79.
(83) M. Sakai et P. Hubert. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1951, **236**, n° 12, 1249-1251.
(84) A. J. Saur et collab. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1950, **79**, 237.
(85) W. E. Shoupp, B. Jennings et W. Jones. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1948 **73**, n° 5, 421-423.
(86) Steffen, Huber et Hombel. — *Helv. Phys. Acta*, 1949, **22**, 167.
(87) D. A. Thomas, S. K. Haynes et C. D. Brojles. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1951, **82**, 961.
(88) I. Townsend. — *Thèse*, Washington, 1951.
(89) J. M. Valentine. — *Proc. Roy. Soc.*, G.-B., 1952, A **211**, 75-85.
(90) S. A. Victoreen. — *J. of Applied Phys. U. S. A.*, 1949, **20**, n° 12, 1141.
(91) M. A. Waggoner, M. L. Moon et A. Roberts. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1950, **80**, 420.
(92) V. E. Weisskokf et J. M. Blatt. — *Theoretical Nuclear Physics*, 1952, Wiley.
(93) G. Wilkinson. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1950, **79**. 1014.
(94) H. W. Wildon et S. C. Curran. — *Philos. Mag.*, G.-B., 1951, **42**, n° 3, 762.
(95) E. N. Yensen, L. S. Laslett et W. W. Pratt. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1949, **76**, n° 3, 430.
(96) T. Yuasa. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1952, **235**, 366-368.
(97) T. Yuasa. — *Physica*, Pays-Bas, 1953, **18**, 1267.
(98) T. Yuasa. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1953, **237**, n° 18, 1377-1280.
(99) L. B. Zumwalt. — Plutonium Project Report, 1947, Mon N-432, 54.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DÉSINTÉGRATION NUCLÉAIRE PAR CAPTURE ÉLECTRONIQUE. CAS DE ^{133}Ba ET DE ^{71}Ge [1]

Par Michel LANGEVIN

SOMMAIRE

INTRODUCTION

La capture électronique bien que prévue théoriquement en 1935 par Yukawa et Sakata n'a pu être mise en évidence expérimentalement qu'en 1937 par Alvarez. La date relativement récente de la

(1) Thèse présenté à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences, soutenue le 10 mai 1955.

découverte de ce phénomène jointe aux difficultés expérimentales inhérentes, expliquent que la capture électronique soit jusqu'à présent le mode de transformation radioactif le moins étudié. L'étude de la capture d'un électron L en particulier n'a été faite jusqu'ici que dans un très petit nombre de cas.

La capture électronique présente un intérêt théorique et expérimental particulier par rapport aux autres modes de désintégrations. Elle fait d'une part intervenir directement le cortège électronique dans un processus de désintégration nucléaire et d'autre part elle est le seul cas de radioactivité où la quasi-totalité de l'énergie de la transition est emportée par un neutrino. La mesure du rapport des probabilités relatives de la capture L et de la capture K permet en particulier si l'énergie de la transition est connue, de confronter directement avec l'expérience nos connaissances théoriques actuelles sur la structure du cortège électronique.

C'est pourquoi, après une première expérience sur le ^{79}Kr (26), je me suis attaché ici à étudier la désintégration par capture L du ^{133}Ba et du ^{71}Ge, tout en déterminant dans ce dernier cas l'énergie de la transition.

Deux méthodes ont été principalement employées. Dans le premier cas l'étude du schéma de désintégration de ^{133}Ba à l'aide du compteur à scintillations a permis de montrer que dans ce cas la capture se faisait en majeure partie par capture L. Dans le second cas l'étude conjuguée du ^{71}Ge au compteur à scintillation et au compteur proportionnel a permis de confirmer l'écart important entre la valeur expérimentale et la valeur théorique du rapport capt K/capt L déjà constaté pour ^{79}Kr.

Dans cette étude on résumera tout d'abord les données théoriques indispensables pour l'étude de la capture électronique. Les techniques expérimentales utilisées seront ensuite décrites ainsi que l'utilisation de ces techniques dans l'étude expérimentale de la capture électronique de ^{133}Ba et de ^{71}Ge.

Nous terminerons enfin par une revue rapide des principaux résultats expérimentaux connus actuellement sur ce sujet et nous nous proposerons de rechercher une explication théorique possible aux écarts constatés entre les valeurs expérimentales et la théorie de Marshak relative à la probabilité de capture d'un électron par un noyau.

CHAPITRE PREMIER

Généralités sur la désintégration nucléaire par capture électronique.

Capture électronique et émission β. — Jusqu'en 1933 on considérait la radioactivité α comme la forme la plus importante des transformations radioactives, l'émission d'un électron négatif sans distinction entre rayonnement β nucléaire et électrons de conversion étant considérée comme une forme mineure de radioactivité. La multiplication des cas de radioactivité par émission d'électrons négatifs, et la preuve d'un autre mode de transformation des noyaux par émission d'électrons positifs ont été apportées par la découverte de la radioactivité artificielle en 1934 par I. et F. Joliot-Curie. On était ainsi amené à reconnaître le rôle important joué par les électrons dans les transformations radioactives.

L'hypothèse du neutrino formulée par Pauli pour expliquer la distribution continue de l'énergie des spectres électroniques servit de base à Fermi en 1934 pour l'élaboration de sa théorie de la radioactivité β. On disposait ainsi d'une théorie générale pour les transformations radioactives mettant en jeu les électrons positifs ou négatifs.

C'est dans le cadre de cette théorie que Yukawa et Sakata en 1935 (54), Moller (37) et Bethe et Bacher (5) en 1936 montrèrent la possibilité théorique d'une transformation d'un noyau initial (A, Z) en un noyau final (A, Z — 1) par capture d'un électron du cortège de l'atome.

Dans la théorie de Fermi les électrons et les positons sont représentés comme étant créés au moment de leur émission par une transformation neutron $\rightleftarrows$ proton, la conservation du spin et le spectre continu d'énergie étant assurés par l'émission simultanée d'un neutrino.

On aurait ainsi :

$$\text{radioactivité } \beta^- : N \rightarrow P + e^- + \nu \quad (A, Z \rightarrow A, Z + 1),$$
$$\text{radioactivité } \beta^+ : P \rightarrow N + e^+ + \nu \quad (A, Z \rightarrow A, Z - 1).$$

D'après la théorie de Dirac, l'électron positif serait représenté par une lacune dans le continuum des électrons d'énergie négative, l'électron manquant étant amené dans la zone d'énergie positive par

l'apport d'une énergie minimum de 2 mc^2. On aurait donc plutôt dans le cas de la radioactivité β^+ :

$$P + (e) + (\nu) \rightarrow N,$$

la capture de (e) et (ν) dans un état d'énergie négative correspondant respectivement à l'émission d'un électron positif et d'un anti-neutrino. Le phénomène d'annihilation montrant l'analogie entre les électrons dans les deux états d'énergie, il n'y aurait pas de raison *a priori* pour qu'un électron ne soit pas capturé dans un état d'énergie positive. On aurait alors :

$$P + e + (\nu) \rightarrow N,$$

e étant un électron disponible au voisinage du noyau c'est-à-dire en plus forte probabilité un électron du cortège.

W_0 étant la différence d'énergie entre le noyau initial et le noyau final, ce processus de capture électronique est possible si :

$$W_0 \geqq W_n + \mu_0 c^2$$

W_n étant l'énergie totale de l'électron capturé (différence entre l'énergie au repos et l'énergie de liaison de l'électron dans l'état n) et $\mu_0 c^2$ l'énergie correspondant à la masse au repos du neutrino. Celui-ci est donc émis avec une suite de valeurs discrètes d'énergie $W_0 + W_n$ correspondant à la suite des énergies $W_K = m_0c^2 + E_K$, $W_L = m_0c^2 + E_L$, etc , la capture d'un électron de la couche K n'étant possible que si $W_0 > - W_K + \mu_0 c^2$ et ainsi de suite. Ainsi contrairement à l'émission β^+ l'(anti)neutrino n'est pas émis avec un spectre d'énergie continue.

Dans le cas où $W_0 < \mu_0 c^2 - m_0 c^2$ les noyaux (Z, A) et (Z — 1, A) sont stables vis-à-vis l'un de l'autre, par contre si $W_0 > m_0c^2 + \mu_0c^2$ l'émission β^+ devient possible et entre en compétition avec la capture électronique. On peut donc définir dans ce cas le rapport $\lambda_K/\lambda_{\beta+}$ de la probabilité de capture d'un électron de la couche K à la probabilité de la désintégration par emission d'électrons positifs. Les mesures expérimentales nombreuses de ce rapport ont permis de donner une vérification directe de la validité de la théorie de Fermi.

Probabilité de capture d'un électron orbital. — Il se trouve que les seules données précises connues actuellement, tant au point de vue théorique qu'expérimental, se limitent aux transitions permises. Dans ce cas et si l'énergie W_0 permet la capture K seuls les électrons S($j = 1/2$, $l = 0$) et p, ($j = 1/2$, $l = 1$) peuvent être capturés avec une

probabilité appréciable. D'après Marshak (35) les valeurs de la probabilité de capture seraient respectivement :

$$\lambda_s = F \times (W_0 + W_n)^2 g_{ns}^2(r)$$

et :

$$\lambda_p = F \times (W_0 + W_n)^2 f_{np_1}^2(r),$$

F étant un facteur d'origine nucléaire et g_{ns}^2 et f_{np}^2, étant liés aux composantes des fonctions d'onde des électrons s et p_1 dans le champ du noyau et à une distance r de son centre correspondant au rayon nucléaire moyen. On aura donc comme probabilité de capture d'un électron dans la couche K (35), (39) :

$$\lambda_K = F \times (W_0 + W_K)^2 g_K^2(r)$$

et comme probabilité de capture d'un électron L :

$$\lambda_L = F \times (W_0 + W_L)^2 [g_{L_I}^2(r) + f_{L_{II}}^2(r)],$$

en négligeant la masse au repos du neutrino et les différences d'énergie entre les électrons s et p_1 de la couche L.

On voit ainsi que l'évaluation théorique du rapport λ_L/λ_K ne dépend pas du facteur F d'origine nucléaire et se réduit à l'évaluation de l'expression :

$$\frac{\lambda_L}{\lambda_K} = \frac{(W_0 + W_L)^2}{(W_0 + W_K)^2} \cdot \frac{g_{L_I}^2(r) + f_{L_{II}}(r)}{g_K^2(r)} .$$

Si l'on connaît expérimentalement la valeur de l'énergie W_0 la détermination théorique de λ_L/λ_K se ramène donc à l'évaluation des fonctions d'onde électroniques au voisinage du noyau. La confrontation avec la valeur expérimentale permet donc de contrôler d'une façon simple et directe l'état actuel de nos connaissances sur la structure électronique de l'atome.

Étude des fonctions d'onde électronique au voisinage du noyau. — Le calcul rigoureux de telles fonctions d'onde ferait intervenir les termes d'interaction entre les différents électrons du cortège, ce qui présente de grandes difficultés pratiques. Pour son calcul de la probabilité de capture Marshak a utilisé l'approximation correspondant à l'utilisation des fonctions radiales. Une telle approximation conduit à la notion d'états individuels pour des électrons théoriquement indiscernables et par conséquent à la notion de couches électroniques, notion restée jusqu'à présent satisfaisante.

Avec cette approximation, le calcul des fonctions radiales reste encore difficile. Différentes solutions ont été proposées par Marshak (fonctions hydrogénoïdes relativistes), par Hartree (méthode du champ

self-consistant) et par Reitz (42). Mme P. Benoist a comparé (4) les résultats des calculs effectués à partir de ces différentes théories et, d'après cette étude, il semble plus rigoureux d'utiliser pour la détermination de $g^2_K(r)$ et de $g^2_{L_I}(r)$ les fonctions de Hartree jusqu'à $Z = 25$ et les fonctions relativistes de Reitz pour $Z > 25$. Les valeurs de ces fonctions ont été calculées pour les différentes valeurs de Z par Rose et Jackson (46) et ces auteurs donnent la courbe ci-jointe (fig. 1) pour le rapport $g^2_{L_I}/g^2_K$ à la limite du noyau.

La capture L_{II} étant peu probable dans une transition permise par rapport à la capture L_I on commet une erreur négligeable en utilisant pour $f^2_{L_{II}}(r)$ l'expression :

$$f^2_{L_{II}} = \frac{3}{16}\alpha^2 Z^2_L g^2_{L_I}$$

α étant la constante de structure fine $\left(\alpha = \frac{1}{137}\right)$ et Z_L le Z effectit corrigé de l'effet d'écran.

La confrontation entre l'expérience et la théorie est donc possible si l'on connaît à la fois l'énergie de la transition et le rapport λ_L/λ_K. Si les mesures expérimentales du rapport $\lambda_K/\lambda_{\beta+}$ sont relativement nombreuses, il n'en est pas de même des mesures du rapport λ_L/λ_K. De plus dans la majorité des cas on ne connaît pas l'énergie de la transition correspondante, cet état de choses étant dû en grande partie aux difficultés liées à l'étude expérimentale de la capture K et surtout de la capture L.

La plus grande partie de l'énergie disponible lors d'une capture électronique étant emportée par un neutrino expérimentalement inobservable, l'étude de la capture ne peut donc se faire que par l'intermédiaire de phénomènes physiques secondaires.

La capture d'un électron du cortège par un noyau de masse atomique Z conduit à la création simultanée d'une lacune dans le cortège du noyau résultant Z — 1. On devra donc observer pour chaque capture les phénomènes physiques accompagnant le réarrangement du cortège atomique.

A la suite de la capture d'un électron K les transitions L — K conduisent à une lacune dans la couche L, une telle lacune pouvant aussi être produite par la communication de l'énergie de liaison d'un électron K à un électron de la couche L (effet Auger). L'observation simple des phénomènes consécutifs à la création d'une lacune dans la couche L (rayonnement X caractéristique et électrons Auger) ne suffit donc pas pour l'étude de la capture L. Dans l'étude des phénomènes de recombinaison liés à la capture électronique, il faut évidemment tenir compte aussi de la création éventuelle de lacunes dans le cortège à la suite de phénomènes physiques différents de la capture tels que la conversion interne. On voit donc que l'étude de la

capture électronique par l'émission du rayonnement caractéristique X ou Auger de l'atome résultant Z — 1 est souvent rendue difficile par des phénomènes connexes (conversion interne, émission de rayon-

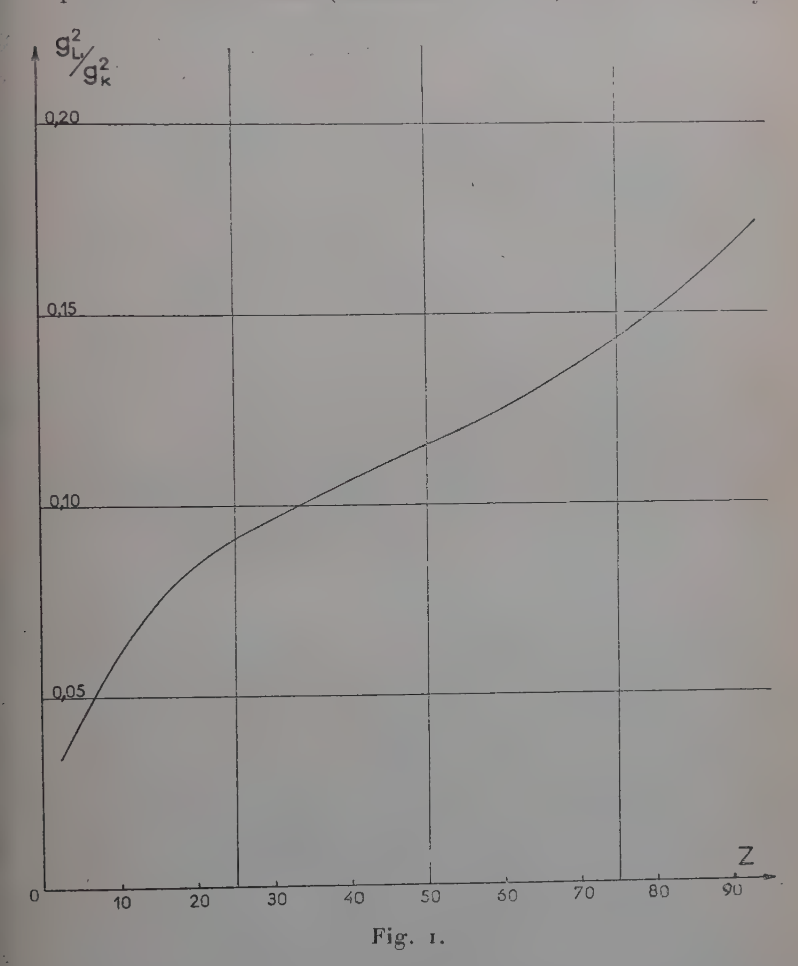


Fig. 1.

nement d'origine nucléaire, émission d'électrons positifs ou négatifs, etc., etc..). De plus l'étude de ce rayonnement ne nous renseigne pas directement sur l'énergie disponible pour la capture, c'est-à-dire en grande partie l'énergie emportée par le neutrino. Pour déterminer cette énergie il est nécessaire de recourir soit à des méthodes indirectes, soit à l'étude du rayonnement électromagnétique accompagnant la capture.

CHAPITRE II

Description de l'appareillage utilisé (¹).

Le ^{133}Ba et le ^{71}Ge étant des cas de capture électronique non accompagnés d'émission β^+ deux méthodes expérimentales ont été utilisées. La spectrométrie γ par scintillation d'une part et le compteur proportionnel d'autre part.

La mise au point de ces deux techniques m'a amené à réaliser au laboratoire de Physique et Chimie nucléaires un certain nombre d'appareils électroniques spéciaux. On peut noter pour la spectrométrie par scintillation une alimentation 1 750 V stabilisée au 1/10 000 et un amplificateur non saturable à gain 100 (21).

Pour le compteur proportionnel une alimentation 5 000 V stabilisée au 1/10 000, un préamplificateur et un amplificateur non saturable de gain 10 000 (22) (42).

Les études de schémas de niveaux par la spectrométrie γ en coïncidence ont rendu nécessaire la construction d'un sélecteur d'amplitude d'impulsions permettant d'utiliser un pouvoir de résolution de $2,3 10^{-7}$ sec (21).

Ce sélecteur permet également l'analyse du spectre d'impulsions fournies par le compteur proportionnel.

Le compteur proportionnel de 8 cm de diamètre et de 35 cm de longueur utile a déjà été utilisée pour l'étude de la capture électronique du ^{79}Kr et a été décrit dans les publications relatives à cette étude (22) (26) (42).

CHAPITRE III

Etude expérimentale d'une capture électronique complexe. Cas de ^{133}Ba.

La capture électronique peut être accompagnée d'un rayonnement γ complexe provenant de la désexcitation du noyau résultant de la capture.

Dans ce cas, il est nécessaire pour l'étude de la capture de connaître avec précision le schéma de désintégration du noyau excité résultant et en particulier les différents coefficients de conversion des rayonnements γ de ce schéma.

(¹) Ce chapitre a été résumé. Pour plus de détails voir les publications citées en référence.

On peut ainsi connaître la contribution de la conversion interne dans l'émission du rayonnement X caractéristique de l'atome résultant et en déduire par soustraction la contribution de la capture proprement dite. On devra donc avant toute étude d'une capture électronique « complexe » déterminer le schéma de désintégration résultant.

Cas de ^{133}***Ba. Historique.*** — S. Katcoff (17) signalait en 1947 la présence d'une activité de longue période dans le baryum irradié en neutrons. La séparation chimique du baryum de la source montrait que cette activité était liée à ce dernier élément et pouvait être attribuée à la réaction ^{132}Ba (n, γ) ^{133}Ba. L'énergie des rayonnements émis étudiée par la méthode d'absorption mettait en évidence l'émission du rayonnement X_K caractéristique du cæsium accompagnée de l'émission simultanée d'un rayonnement γ de 360 kev. L'activité de la source n'ayant pas varié appréciablement pendant une période de 20 mois l'auteur en déduisait une limite inférieure de 20 ans pour la période de cette activité.

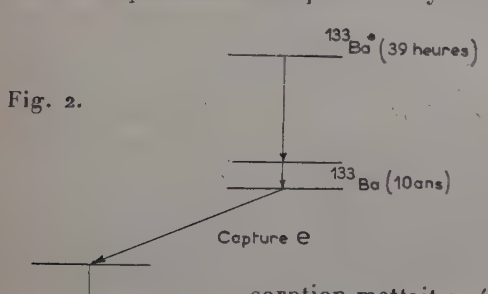


Fig. 2.

A partir d'une source obtenue par irradiation de cæsium en deutons F. Yu et J. D. Kurbatov montraient (55) que ce radioélément à longue période pouvait provenir de l'état excité de période 39 heures du ^{133}Ba. L'analyse des rayonnements émis, par absorption et détection par une chambre d'ionisation ainsi que par détection dans la chambre de Wilson, montrait que le rayonnement γ suivant la capture était complexe et composé de deux rayonnements γ de 80 kev et de 310 kev.

Le schéma de désintégration admis à la suite de ces travaux pouvait être représenté comme indiqué sur la figure 2. La valeur de la période ayant été fixée ultérieurement à 9,5 ans par S. Katcoff (rapport BNL 149, mars 1952).

Préparation de la source. — La source de ^{133}Ba utilisée a été obtenue par séparation chimique du baryum à partir de chlorure de cæsium irradié en deutons de 6,7 Mev au cyclotron du laboratoire de Physique et Chimie Nucléaires du Collège de France.

Pour permettre la décroissance de ^{133}Ba (39 heures) produit en grande quantité, ainsi que d'autres corps radioactifs à période relativement courte éventuellement présents sous forme d'impuretés, l'étude a été effectuée plusieurs mois après l'irradiation (23).

L'activité de ^{133}Ba résultante est faible et l'étude en spectrométrie γ n'a pu être faite qu'en plaçant la source au voisinage du cristal de Na I.Tl (géométrie rapprochée).

Dans le paragraphe suivant nous allons envisager les perturbations apportées par cette disposition.

Spectrométrie γ d'un rayonnement complexe. — Le spectre des impulsions dues à un rayonnement γ monoénergétique se compose d'une raie correspondant à la création de photoélectrons dans le cristal par le rayonnement γ incident et d'un spectre continu correspondant aux électrons émis par effet Compton. La largeur à mi-hauteur de la raie photoélectrique correspond au pouvoir de résolution du spectromètre, le spectre d'impulsions étant d'autant plus facilement interprétable que le pouvoir de résolution est plus élevé. Une amélioration de ce pouvoir de résolution conduit en particulier à une séparation plus nette entre le front du spectre des électrons Compton et la raie photoélectrique.

Dans le cas de l'émission non simultanée par la source de plusieurs rayonnements γ d'énergie différente, le spectre d'impulsion obtenu correspondra à l'addition simple des spectres d'impulsions correspondants à l'intensité et à l'énergie de chaque rayonnement.

Si l'émission de deux rayonnements se fait simultanément, la probabilité de détection des deux rayonnements dans le cristal sera d'autant plus grande que l'angle solide et que l'efficacité seront plus élevés.

Dans le cas d'une géométrie rapprochée et d'un cristal de grande dimension, la probabilité de détection simul-

Fig. 3.

tanée de deux rayonnements γ en coïncidence sera donc importante et le spectromètre se comportera comme si le rayonnement détecté avait une énergie égale à la somme des deux énergies envisagées (tout au moins en ce qui concerne la raie photoélectrique).

L'observation de ces superpositions peut renseigner dans le cas d'un spectre γ complexe sur la nature des rayonnements en coïncidence; par contre l'existence de ces superpositions peut nuire gravement à la décomposition des spectres obtenus. L'impossibilité d'éloigner suffisamment la source dans le cas du ^{133}Ba nous a conduit à supprimer les superpositions les plus gênantes par l'utilisation d'absorbants appropriés. L'étude des superpositions en fonction de la nature de l'absorbant nous a de plus permis de déterminer en spectrométrie simple le schéma de désintégration qualitatif du ^{133}Ba.

Étude en spectrométrie γ simple du rayonnement émis par ^{133}Ba. — *Rayonnement énergique.* — L'étude du rayonnement γ émis par la source après interposition d'un absorbant de 1 mm de cadmium destiné à éviter les superpositions avec la partie moins énergique permet de mettre en évidence l'existence de deux rayonnements γ d'énergie 292 ± 4 kev et 360 ± 2 kev (fig. 3) au lieu du rayonnement de 320 kev signalé. La décomposition du spectre obtenu permet, après les corrections dues à l'efficacité du cristal et à l'absorption des rayonnements par le cadmium, de donner pour intensité relative des rayonnements de 292 kev et de 360 kev respectivement 26 p. 100 et 74 p. 100.

Rayonnement de faible énergie. — L'examen sans absorbant de la partie peu énergique du spectre d'impulsion montre, en plus

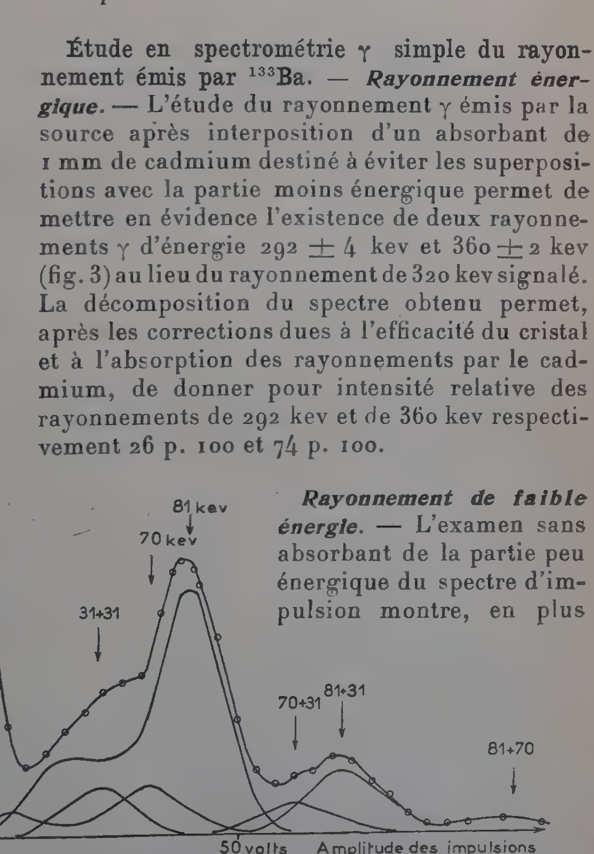


Fig. 4.

d'une raie intense d'énergie 31 kev due aux photons K caractéristiques du cæsium, un rayonnement d'énergie voisine de 80 kev (fig. 4). Cette raie fortement dissymétrique correspond à la composition du rayonnement de 81 kev déjà signalé avec une proportion plus faible d'un rayonnement moins énergique.

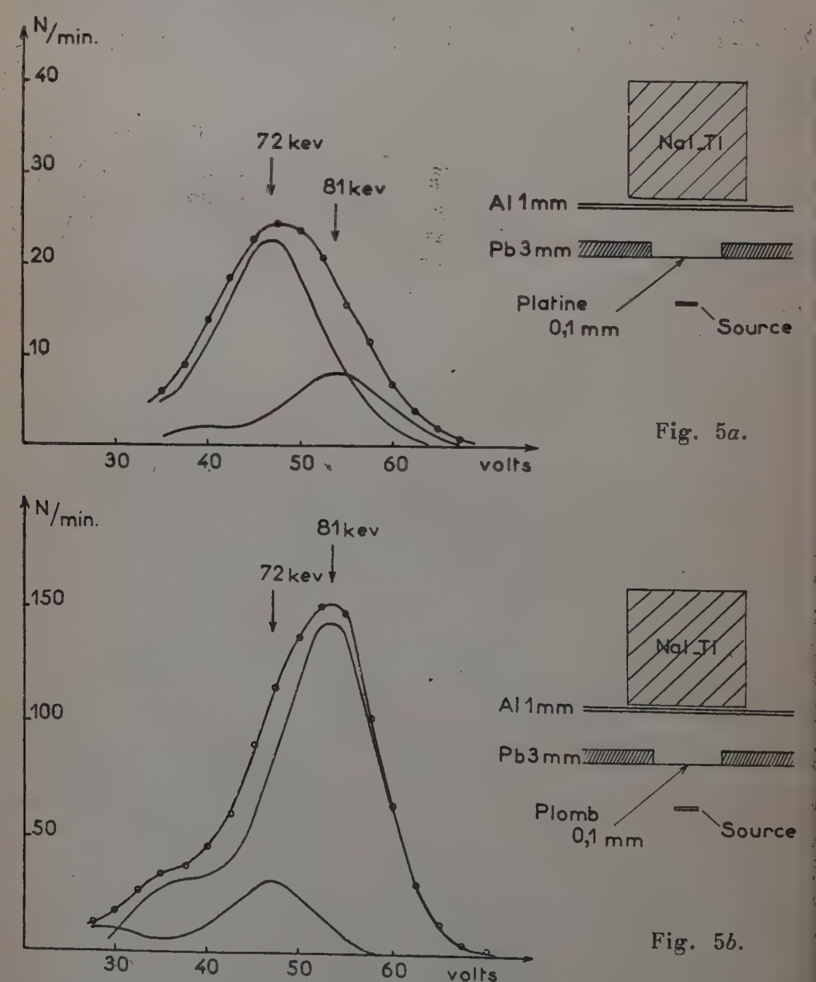


Fig. 5*a*.

Fig. 5*b*.

En vue de déterminer l'énergie de ce rayonnement, la méthode d'absorption critique a été utilisée. L'énergie d'absorption critique du platine (78,4 kev) se trouve en effet placée entre l'énergie de ces deux rayonnements.

L'absorption par 0,1 mm de platine en géométrie appropriée (fig. 5)

montre effectivement un déplacement du sommet de la raie de 81 kev à 70 kev. Il semble donc que l'on puisse attribuer une énergie voisine de 70 kev à ce dernier rayonnement.

La décomposition du spectre d'impulsion obtenu donne après les corrections dues à l'efficacité du cristal, à l'échappement des photons K de l'iode et aux différentes superpositions observées (fig. 4 et 6) les intensités suivantes relatives à l'intensité des rayonnements γ plus énergiques :

81 kev : 32 p. 100 70 kev : 6 p. 100

Ces valeurs doivent correspondre aux valeurs réelles de l'intensité des rayonnements émis car l'autoabsorption dans la source sans entraîneur et l'absorption dans la fenêtre de 1/10 de mm d'aluminium sont négligeables.

Détermination qualitative du schéma de désintégration. — L'étude de la variation des superpositions dans la partie énergique du

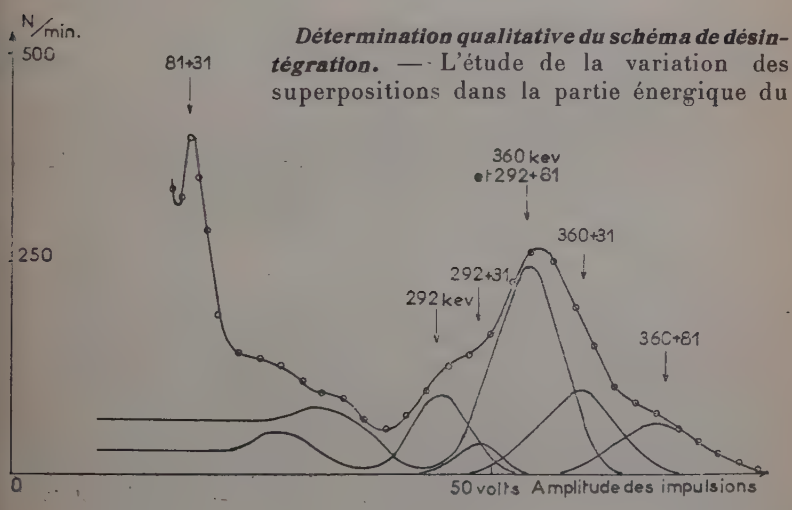


Fig. 6.

spectre (fig. 6) montre l'existence de coïncidences à quelque 10^{-6} seconde près entre les rayonnements de 81 kev et 360 kev ainsi qu'entre les rayonnements de 292 kev, 70 kev et 81 kev. L'absence totale d'une raie d'énergie (360 + 292) kev montre de plus que ces deux rayonnements ne sont pas en coïncidence.

Fig. 7.

A la suite de cette étude on peut donc proposer dans ses grandes lignes le schéma de désintégration représenté figure 7.

Étude du rayonnement γ émis par ^{133}Ba par la méthode des coïncidences. — Afin de confirmer le schéma précédent l'étude du rayonnement émis a été effectuée par la méthode des coïncidences (24).

Deux spectromètres γ à scintillations ont été utilisés à cet effet, l'un utilisant le cristal de Na I-Tl précédent, l'autre utilisant un cristal de même nature à fenêtre mince de 1/10 mm d'aluminium (2,5 cm de diamètre et 6 mm d'épaisseur), avec la disposition géométrique représentée figure 8. L'absorbant de cadmium disposé entre le pre-

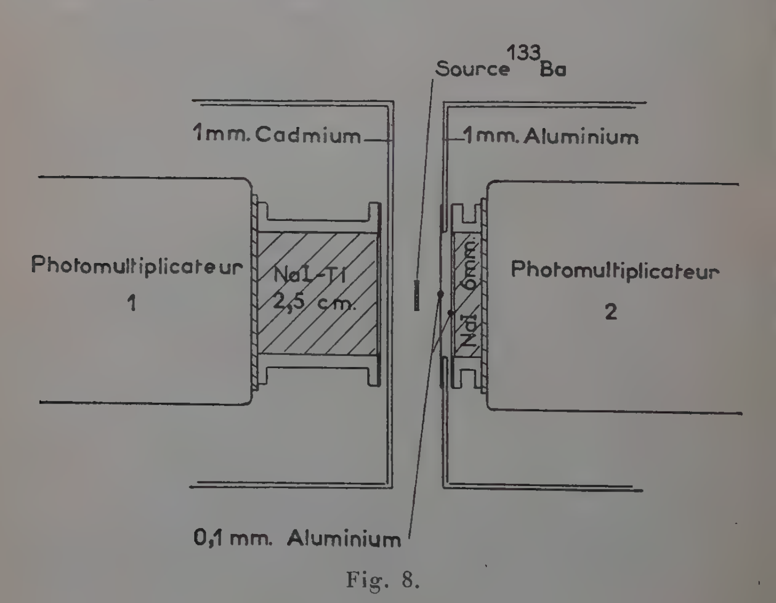


Fig. 8.

mier compteur et la source permettait d'éviter les effets de superposition et les coïncidences parasites dues au passage des photons d'échappement ou des photons Compton peu énergiques d'un cristal à l'autre.

Le dispositif de coïncidences utilisé avait un pouvoir de résolution de $2,3 10^{-7}$ seconde et permettait de sélectionner les amplitudes d'impulsions sur les deux canaux.

Spectre en coïncidence avec le rayonnement γ de 360 kev. — En sélectionnant sur le premier canal correspondant au cristal de 2,5 cm d'épaisseur les amplitudes d'impulsions correspondant exclusivement au pic photoélectrique du rayonnement γ de 362 kev on obtient le

spectre en coïncidence représenté figure 9. On voit d'après ce résultat que le rayonnement γ précédent est en coïncidence avec le rayonnement γ de 81 kev et avec le rayonnement X_k du cæsium correspondant soit à une éventuelle capture K, soit à la conversion interne dans la couche K du photon de 81 kev.

Le rayonnement de 360 kev n'est pas, par contre, en coïncidence avec les rayonnements de 70 kev et de 293 kev.

Spectre en coïncidence avec le rayonnement γ de 292 kev. — Une deuxième mesure en coïncidence a été effectuée en sélectionnant dans le premier canal les amplitudes d'impulsions correspondant au pic photoélectrique du rayonnement de 292 kev. Dans ces conditions on voit sur la figure 3 qu'une faible partie des coïncidences observées (environ 1/5) sera due à la détection partielle du rayonnement de 360 kev, le pic photoélectrique du rayonnement de 292 kev correspondant au « creux » du spectre du γ de 360 kev.

La décomposition du spectre obtenu en coïncidence (fig. 10) montre la présence d'un rayonnement de 81 kev, d'un rayonnement d'environ 70 kev et du rayonnement X_k caractéristique du cæsium.

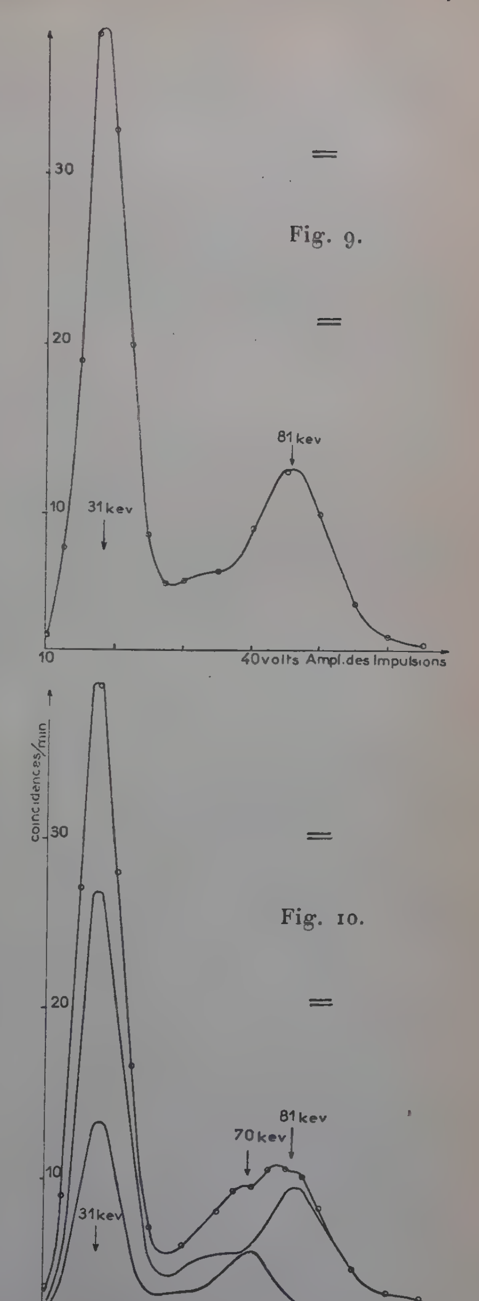


Fig. 9.

Fig. 10.

Une faible partie du rayonnement de 31 kev et de 81 kev observé étant due aux coïncidences avec le rayonnement de 360 kev le rayonnement γ de 292 kev est donc en coïncidence avec le rayonnement de 70 kev et avec une partie du rayonnement de 81 kev.

Le rayonnement de 292 kev n'est pas non plus d'après cette mesure en coïncidence avec le rayonnement de 360 kev.

Détermination des coefficients de conversion. — Les mesures en coïncidence précédentes confirment le schéma de désintégration qualitatif donné (fig. 7), on peut alors d'après ce schéma déterminer les intensités relatives des différents rayonnements ainsi que leurs coefficients de conversion respectifs.

Conversion des rayonnements énergiques. — Une mesure d'absorption au compteur Geiger-Müller à fenêtre mince des électrons de conversion émis par la source montre que la conversion interne des rayonnements de 292 kev et de 360 kev est faible (1 à 2 p. 100 d'électrons énergiqués émis par désintégration). On peut donc, par la comparaison des intensités des rayonnements de 292 kev et de 360 kev fixer à 74 p. 100 et à 26 p. 100 le rapport d'embranchement entre la transition directe de 360 kev et la cascade 292 kev, 70 kev.

Conversion du rayonnement de 70 kev. — Le rayonnement X_k du cæsium observé dans le rayònnement en coïncidence de la figure 9 correspond à la somme des effets de la conversion dans la couche K du rayonnement de 81 kev et d'une éventuelle capture K. Le même rayonnement X observé en coïncidence avec le rayonnement de 292 kev (fig. 10) correspond à l'addition aux effets précédents du rayonnement X dû à la conversion dans la couche K du rayonnement de 70 kev. On peut donc par différence obtenir la contribution de la conversion K du rayonnement de 70 kev au rayonnement X_k émis par la source.

Après les corrections dues à l'effet Auger (11) et à l'efficacité du cristal, on obtient alors :

$$\alpha_K (70 \text{ kev}) = 2,4 \pm 0,4$$

pour le coefficient de conversion dans la couche K du rayonnement de 70 kev.

Si l'on suppose qu'il n'y a pas de transition directe par capture au niveau intermédiaire de la cascade 70 kev, 292 kev la comparaison de l'intensité du rayonnement γ peu converti de 292 kev avec l'intensité du rayonnement γ de 70 kev émis par la source donne directement l'ordre de grandeur de la conversion de ce dernier rayonnement.

On déduit ainsi des valeurs déjà données § 1 la valeur :

$$\alpha_{tot.}\ 70 \text{ kev} = 3 \pm 0,2$$

pour le coefficient de conversion du rayonnement γ de 70 kev dans les différentes couches de l'atome.

La cohérence de ces deux valeurs semble indiquer que la transition par capture électronique au niveau précédemment indiqué ne contribue, si elle existe, qu'en faible proportion à la désintégration de ^{133}Ba.

Les valeurs ainsi obtenues permettent d'attribuer un caractère principalement dipolaire magnétique à cette transition. En effet les valeurs théoriques obtenues par interpolation des résultats de M. E. Rose et al. (47) correspondent à β_1 (70 kev) = 2,6 pour une transition M_1 et à α_2 (70 kev) = 14 pour une transition E_2.

Conversion du rayonnement de 81 kev. — La comparaison de la somme des intensités des rayonnements peu convertis de 360 kev et et de 290 kev avec l'intensité du rayonnement γ de 81 kev émis par la source donne la valeur du coefficient de conversion dans toutes les couches de l'atome de ce dernier rayonnement. Avec les valeurs données § 1 on obtient :

$$\alpha_{tot.} (81 \text{ kev}) = 1,95 \pm 0,1.$$

Cette valeur indique que le caractère de la transition est principalement dipolaire magnétique (β_1 (81 kev) = 1,6, α_2 (81 kev) = 6).

Si l'on admet le rapport α_K/α_L de 6 déjà déterminé expérimentalement (11) on obtient α_K (81 kev) = 1,7. Cette valeur est en bon accord avec la valeur de 1,77 donnée par Graham et Bell pour la même transition suivant la désintégration β^- de ^{133}Xe. Les mesures de période effectuées par le même auteur indiquent de plus que la transition est principalement dipolaire magnétique (11).

La théorie des modèles en couches prévoit 5 états possibles pour le noyau de ^{133}Cs : g 7/2, d 5/2, d 3/2, s 1/2, h 11/2 (18).

L'état g 7/2 étant attribué au niveau fondamental (29) le caractère dipolaire magnétique des transitions γ de 81 kev et de 70 kev permet d'attribuer aux autres niveaux les états d 5/2, d 3/2, s 1/2 dans l'ordre des énergies d'excitation croissantes.

On peut donc en résumé de ce qui précède donner le schéma représenté figure 11 pour la désintégration par capture électronique du ^{133}Ba.

Cette étude se trouve en contradiction partielle avec une note au *Bulletin de l'American Physical Society* de Hayward et al. (12) qui signalent le même schéma de désintégration qualitatif, les différences portant sur les intensités relatives des différents rayonnements et sur la valeur de l'énergie du rayonnement en cascade avec le rayonnement de 293 kev (57 kev au lieu de 70 kev).

Les différences d'intensité peuvent provenir du fait que la source utilisée par Hayward et al. avait été obtenue par la réaction ^{132}Ba (n, γ) ^{133}Ba, tandis que la source utilisée par nous était une source sans matière. Les auteurs eux-mêmes signalent que leur source était

« notablement épaisse » et on peut en déduire que l'auto-absorption du rayonnement par le baryum est probablement importante et perturbe les mesures d'intensité.

D'autre part les auteurs précédents ne donnent aucun détail sur leur dispositif d'étude en coïncidence, ce qui permet de supposer que le rayonnement de 57 kev observé en coïncidence peut être dû à un phénomène parasite.

A ce propos, nous pensons qu'il peut être utile d'insister sur les précautions indispensables à observer dans les études par spectrométrie γ en coïncidence. Les sources à étudier étant en général peu intenses, il est souvent nécessaire d'opérer en géométrie rapprochée et de toutes façons il n'est pas possible d'éloigner les deux compteurs de la source sans voir augmenter, à taux de coïncidences constant, le rapport du nombre de coïncidences fortuites au nombre de coïncidences vraies.

Les deux cristaux de Na I.Tl montés en coïncidence sont donc en général proches l'un de l'autre et des coïncidences parasites peuvent se produire par passage d'un rayonnement secondaire d'un cristal à l'autre. On peut alors distinguer les coïncidences parasites dues à l'échappement des photons X_k de l'iode d'un cristal et les coïncidences parasites dues à l'échappement d'un photon Compton.

Dans le cas du ^{133}Ba, le spectre du rayonnement en coïncidence avec la raie X de 31 kev montre effectivement une raie de 55 kev. Cette raie de 55 kev correspond en énergie et en intensité à l'effet d'échappement des photons X_k caractéristiques des atomes d'iode ionisés dans le cristal de Na I-(Tl). Elle disparaît si l'on place un absorbant de 0,1 mm de plomb entre les deux compteurs, cet absorbant laissant passer le 81 kev mais empêchant les photons de l'iode ($X_k = 27$ kev) de passer d'un cristal à l'autre. Cet effet a donc été éliminé dans les expériences précédentes par l'absorbant de 1 mm de Cd placé entre les deux compteurs.

Une détermination exacte de l'énergie du rayonnement de 70 kev est envisagée par l'étude des électrons de conversion au spectromètre β à lentille magnétique.

Détermination du rapport capture L/capture K de ^{133}Ba. — D'après le schéma de désintégration donné figure 11, la transition par capture électronique est permise. Dans ce cas la période relativement longue (10 ans) du ^{133}Ba indiquerait que la transition par capture correspond à une énergie de désintégration très faible et peut être inférieure à l'énergie de liaison W_k ($W_k = 36$ kev) du cæsium. Dans ce dernier cas la capture d'un électron K serait énergétiquement impossible et la capture ne devrait pas contribuer au rayonnement X du cæsium émis par la source. Le rayonnement de 31 kev en coïncidence avec le rayonnement γ de 360 kev (fig. 9) devrait être

alors uniquement dû à la conversion du rayonnement de 81 kev dans la couche K (les rayonnements de 70 kev et de 293 kev étant éliminés par la méthode de coïncidence, leur conversion ne doit pas intervenir). La comparaison entre l'intensité de ce dernier rayonnement

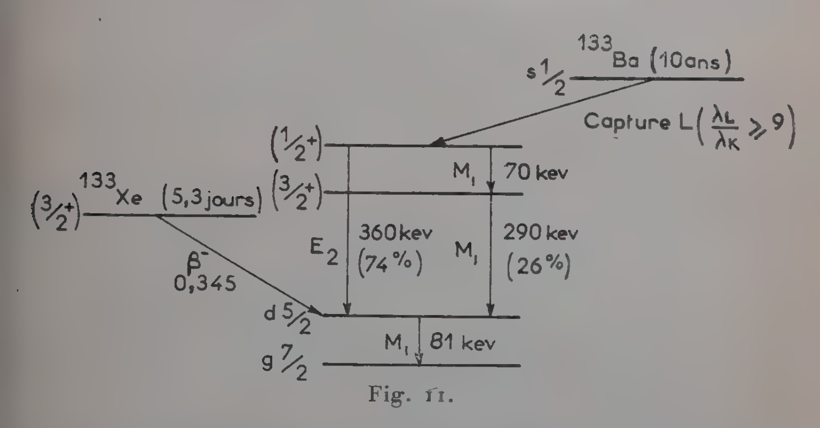


Fig. 11.

corrigée de l'efficacité et de l'effet d'échappement et l'intensité du rayonnement X de 31 kev donne, en tenant compte de l'effet Auger et en supposant la capture K énergétiquement impossible :

$$\alpha_K (81 \text{ kev}) = 1,75 \pm 0,05$$

pour le coefficient de conversion dans la couche K du rayonnement de 81 kev.

En comparant cette valeur avec la valeur α_K (81 kev) = 1,77 obtenue par la même méthode mais sur le même niveau de 81 kev provenant de la désintégration β de ^{133}Xe par Graham et Bell (11), et avec notre valeur expérimentale de α_K (81 kev), on peut donc en déduire que l'hypothèse précédente est probablement exacte.

La capture électronique de ^{133}Ba se ferait donc principalement par capture L, l'énergie de la transition étant inférieure à 36 kev.

Si l'on admet que la transition de 81 kev a un caractère dipolaire magnétique pur, le coefficient théorique $\beta_1 = 1,6$ donne pour limite inférieure du rapport capture L/capture K :

$$\lambda_L/\lambda_K \geqslant 9$$

et pour limite supérieure de l'énergie de la transition :

$$W_0 + mc^2 \leqslant 40 \text{ kev}$$

correspondant à un log *ft* maximum de 5,6 indiquant une transition permise.

Ces résultats sont confirmés par la comparaison des intensités obtenues en spectrométrie γ directe de la somme des rayonnements γ

de 81 kev et de 70 kev et du rayonnement X de 31 kev, compte tenu de l'efficacité du cristal, de l'effet Auger, de l'effet d'échappement et de la contribution à la raie X de la conversion des rayonnements énergiques.

CHAPITRE IV

Etude expérimentale d'une capture électronique pure. Cas de ^{71}Ge.

En 1941, G. T. Seaborg I. I. Livingood et G. Friedlander (50) signalaient la présence d'une activité de 11 jours dans le gallium bombardé par des deutons de 9 Mev et remarquaient que cette période pouvait être mise en évidence dans les courbes de décroissance de Mann (34) portant sur le zinc irradié par les deutons. Cette activité caractérisée selon les auteurs par l'émission d'électrons de 0,6 Mev non accompagnée de rayonnement γ était attribuée à la formation de ^{71}Ge par la réaction $^{71}Ga(d, 2n)\,^{71}Ge$.

L. Seren, H. N. Friedlander et S. H. Turkel en 1947 (51), O. H. McKown et al. en 1948 (20) et G. E. Mandeville et al. en 1949 (33) montrent que la décroissance de ^{71}Ge se fait par capture électronique pure, le rayonnement émis étant non des électrons mais le rayonnement X caractéristique du gallium.

Les sources étudiées par ces auteurs ont été obtenues soit par le bombardement du germanium par les deutons, soit par irradiation de GeO_2 par des neutrons lents. En 1950, S. A. Reynolds (44) obtint la même activité de période 11 jours par irradiation du ^{70}Ge séparé isotopiquement en neutrons lents, attribuant ainsi définitivement l'activité observée au ^{71}Ge.

En 1953, B. L. Saraf et al. (49) déterminaient l'énergie de la transition par l'étude du spectre continu γ lié à la capture, ce qui permettait de classer cette transition dans les transitions permises ($\log ft = 4{,}6$ pour $W_0 + mc^2 = 0{,}23$ Mev).

Étude du spectre continu γ lié à la capture électronique de ^{71}Ge. — Dans le cas d'une capture électronique non accompagnée de rayonnement γ de désexcitation nucléaire (capture aboutissant au niveau fondamental du noyau résultant) il est possible d'étudier le rayonnement γ lié à la capture.

La possibilité d'un tel rayonnement avait été signalée en premier par Möller (37) puis étudiée théoriquement par Morrisson et Schiff (38). Ceux-ci après un certain nombre de simplifications obtenaient comme forme de spectre continu l'expression :

$$P(w) = K.x.(1 - x)^2 \text{ ou } x = \frac{W}{W_{max}}$$

W_{max} étant l'énergie maximum du spectre continu, l'intensité totale du rayonnement étant donnée par l'expression (15).

$$\frac{N_\gamma}{n_{capt}} = \frac{\alpha}{12\pi} \frac{(W_{max})^2}{(mc^2)}$$

α étant la constante de structure fine $\left(\alpha = \frac{1}{127}\right)$. On obtient ainsi dans le cas de ^{71}Ge avec $W_{max} = 0,23$ mev:

$$\frac{n_\gamma}{n_{capt}} \sim 4,4 \cdot 10^{-5}.$$

D'après la formule donnant la forme du spectre, on peut obtenir une décomposition linéaire en portant sur un diagramme le facteur $\sqrt{\frac{N}{W}}$ en fonction de W, N étant l'intensité du rayonnement γ entre W et $W + dW$ (analyse différentielle du spectre d'énergie). Cette intensité est déduite du spectre d'impulsions en tenant compte des corrections de pouvoir de résolution, de l'efficacité du cristal et du rapport effet Compton effet photoélectrique. L'étude expérimentale de ^{55}Fe (9.30) ^{37}A (9), ^{131}Cs (48) et ^{50}Ni (9) a permis de vérifier l'exactitude de la forme théorique de Morrisson et Schiff pour les énergies suffisamment éloignées de l'énergie des photons K de l'élément étudié. La décomposition linéaire donne alors avec précision la limite d'énergie du spectre continu correspondante à $W_0 + W_k$.

La partie du spectre de basse énergie montre expérimentalement une augmentation d'intensité par rapport à la forme théorique d'autant plus grande que l'énergie est plus faible.

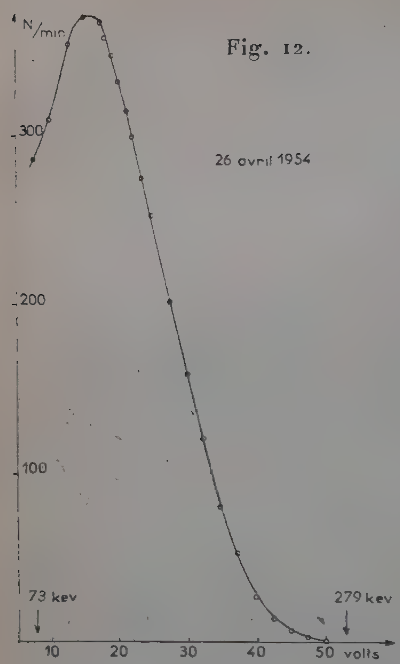
Dans la théorie de Morrisson et Schiff les effets coulombiens étaient négligés ainsi que la capture d'autres électrons que ceux de la couche K.

Glauber et Martin (10) ont pensé que cette dernière approximation n'était pas valable pour les énergies voisines de l'énergie K et ont traité le problème en tenant compte des effets du champ coulombien et de la capture des électrons *p*.

L'élimination de la première approximation ne change pas la forme du spectre lié à la capture des électrons *s*; par contre la contribution des électrons *p* conduit à la superposition au spectre en $x.(1-x)^2$ d'un spectre continu dont la composante de faible énergie est dominante et qui diverge pour l'énergie correspondant à l'énergie des photons K caractéristique de l'atome résultant de la capture.

La divergence de la forme expérimentale du spectre n'intervenant qu'aux faibles énergies, l'étude du spectre continu reste donc une méthode précise pour la détermination de l'énergie de la transition dans une capture électronique pure.

Préparation de la source. — La source de ^{71}Ge utilisée a été préparée en irradiant dans la pile Zoé (CEA fort de Châtillon) du germa-

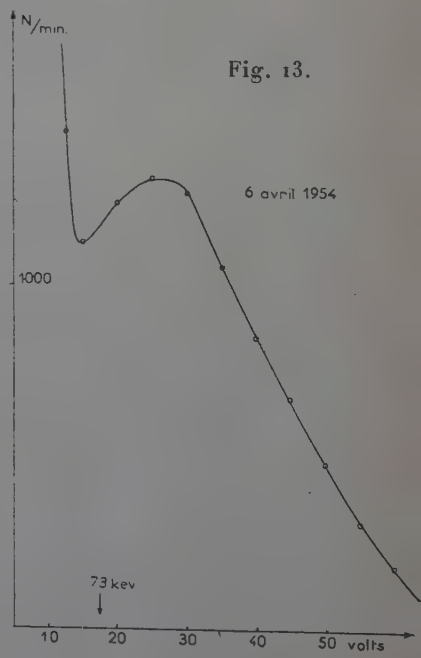


nium métallique extrêmement pur tel qu'il est utilisé dans la technique des transistors. Après la décroissance de ^{77}Ge formé le métal a été dissous dans l'eau régale et séparé de ^{77}As formé, par distillation des chlorures anhydres. Le chlorure de germanium a été ensuite transformé en oxyde par dissolution dans l'eau. L'oxyde cristallisé à partir de la solution a été séparé sous forme d'une poudre blanche qui a été comprimée et transformée en une pastille de 2 cm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur.

Cette pastille disposée dans un support de plexiglas étanche a été placée devant un compteur à scintillation constitué par un photomultiplicateur EMI 62-60 et un cristal de Na-I activé au thallium de 2,5 cm de diamètre et de 2,5 cm d'épaisseur.

Le but recherché ici étant de déterminer la limite du spectre γ émis, un absorbant de 1 mm d'aluminium était disposé entre la source et le détecteur afin d'absorber complètement le rayonnement X du Ga et d'éviter les perturbations électroniques et les empilements fortuits d'impulsions dus à la détection du rayonnement X extrêmement intense.

Détermination de la limite du spectre continu. — On obtient dans ces conditions le spectre expérimental représenté figure 12. Afin d'évaluer l'absorption due à l'aluminium, la même source a été placée devant un cristal à fenêtre mince



d'aluminium. Le spectre obtenu représenté figure 13 donne la correction d'absorption vers les basses énergies.

La courbe de la figure 12 corrigée de l'absorption et de l'efficacité

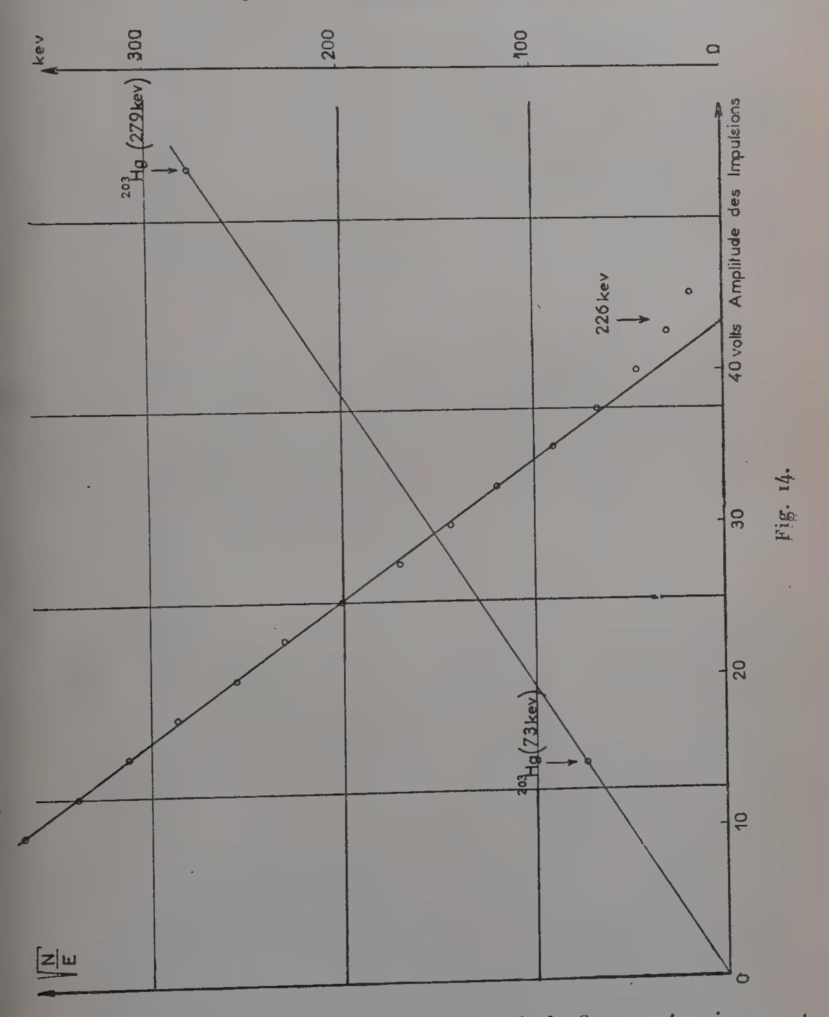


Fig. 14.

du cristal donne la décomposition linéaire de la figure 14 qui permet de donner la valeur.

$$W_0 + W_k = 226 \pm 5 \text{ kev}$$

pour la limite du spectre continu soit 235 ± 5 kev pour l'énergie totale de la transition (25).

Les écarts expérimentaux vers les énergies élevées peuvent être

expliqués par le pouvoir de résolution (~ 9 p. 100 à cette énergie) du spectromètre à scintillation. Par contre on ne constate aucune divergence vers les basses énergies jusqu'à une énergie de 40 kev environ, alors que la contribution de la capture d'électrons *p* devrait commencer à être notable. On peut expliquer ce fait par une compensa-

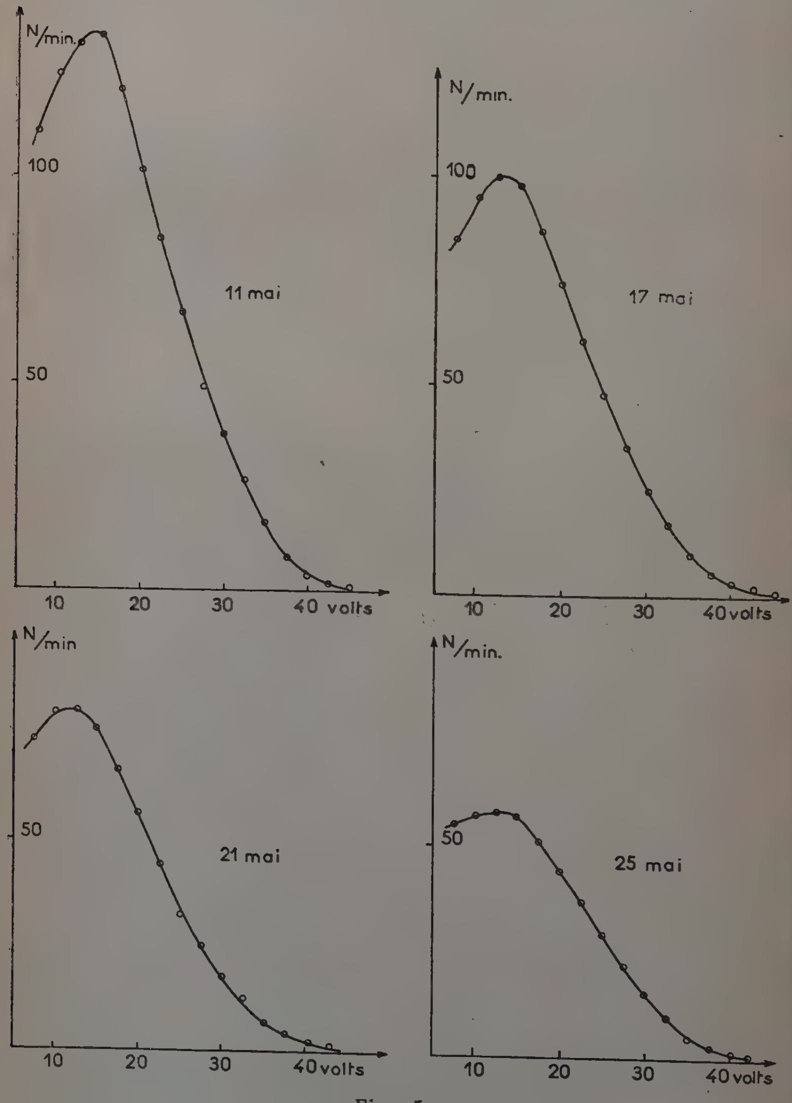


Fig. 15.

tion fortuite due à l'autoabsorption dans la source du rayonnement de faible énergie émis.

Étude de la décroissance du spectre continu γ. — L'étude de la décroissance du rayonnement γ observé a pu mettre en évidence un phénomène inattendu. Alors que la composante énergique du spectre décroît avec une période voisine de 11 jours, la partie de faible énergie décroît avec une période légèrement plus grande (environ 14 jours). Il en résulte, au cours du temps, une déformation du spectre expérimental vers les basses énergies, déformation illustrée par les courbes de la figure 15. Cette déformation est encore plus visible sur la série de décompositions linéaires déduites de ces courbes représentées figure 16 après normalisation de la partie énergétique du spectre.

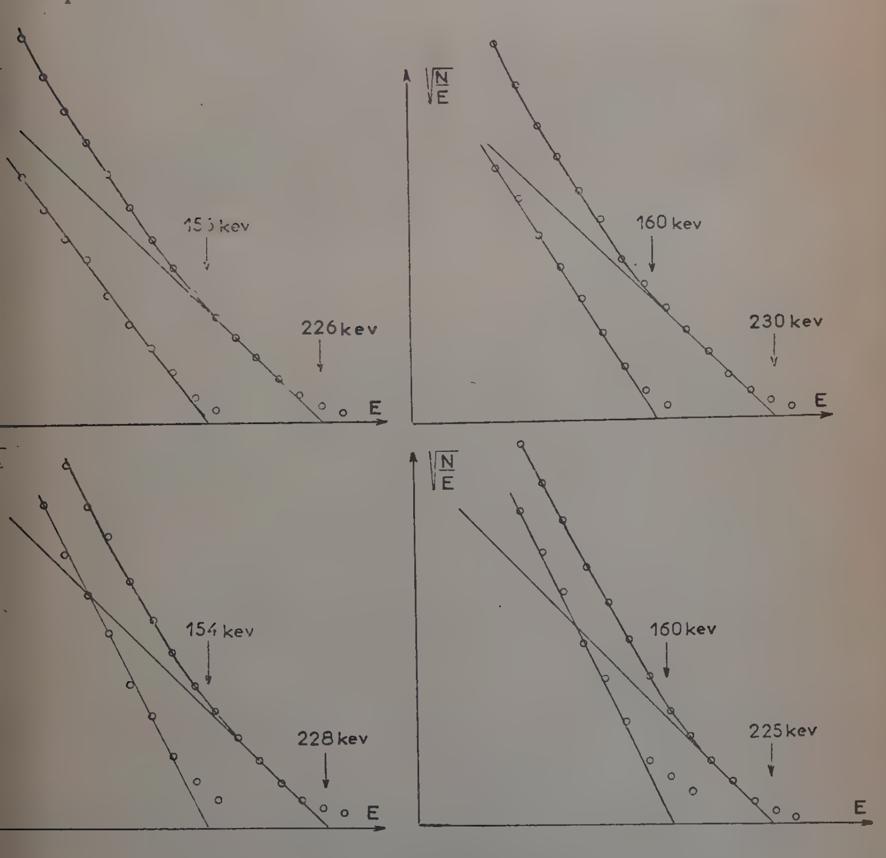


Fig. 16.

Il semble peu probable que cette déformation du spectre soit due à des modifications accidentelles des caractéristiques de l'appareillage utilisé. En effet la limite du spectre continu donnée par les diverses décompositions linéaires demeure constante et de plus un étalonnage du spectromètre effectué avant et après cette série de mesures n'a pu montrer aucune modification du spectre d'impulsion

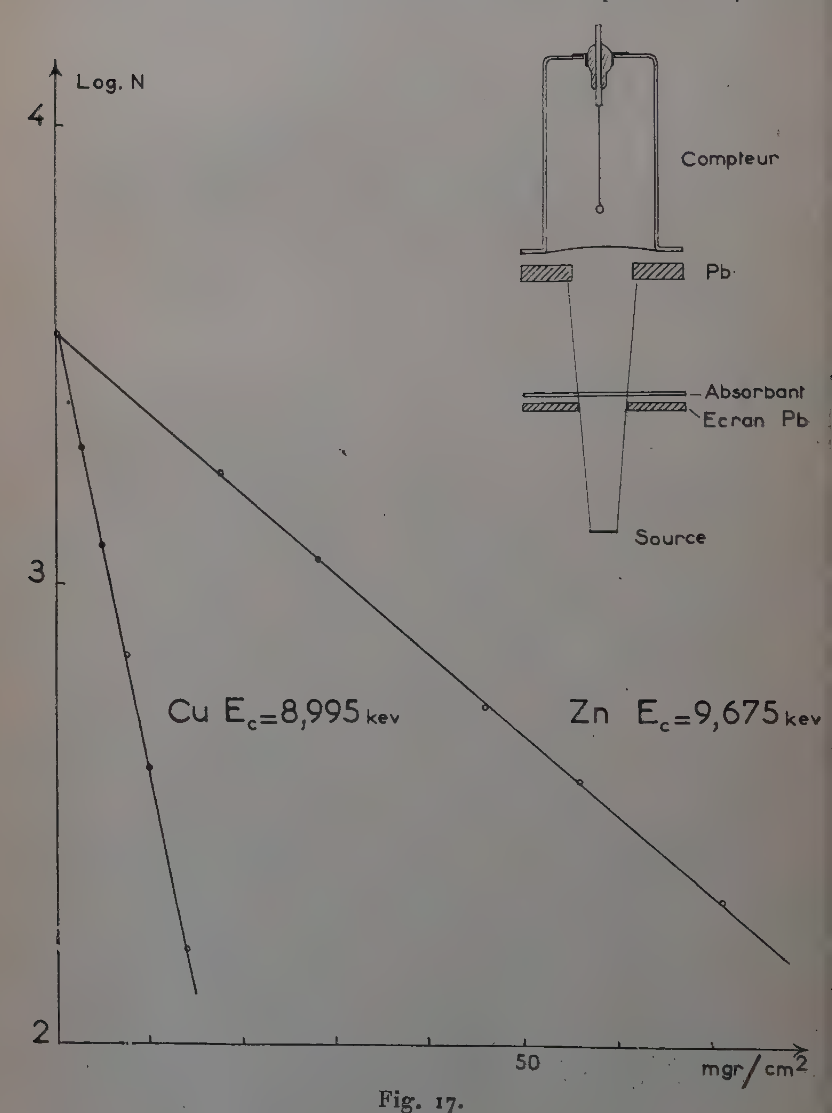


Fig. 17.

donné par les deux rayonnements de 73 kev et de 279 kev émis par ^{203}Hg.

Après extrapolation de la droite correspondant au spectre continu initial (fig. 14) et soustraction de ce spectre continu du spectre expérimental, on obtient un deuxième spectre continu dont la décomposition linéaire donne elle aussi une droite. Cette droite indique une énergie limite de 164 kev pour ce spectre (fig. 16).

Une explication simple de ce phénomène pourrait être donnée par la présence dans la source d'une deuxième activité de période légèrement supérieure consistant en une capture électronique pure d'énergie $W_0 + W_k = 164$ kev.

Dans ce cas, il pourrait s'agir soit d'une capture provenant d'une impureté de la source, soit d'une capture provenant d'un isotope du germanium. Afin d'étudier la simplicité du rayonnement émis par la source, une mesure d'absorption a été effectuée en utilisant un compteur Geiger-Müller à paroi mince rempli de krypton. Les courbes d'absorption dans Cu et Zn ont été représentées figure 17 ainsi que la géométrie utilisée. L'examen de ces deux courbes montre que le rayonnement émis est homogène et d'énergie située entre les énergies d'absorption critiques du zinc et du cuivre (9,675 kev et 8,995 kev). Le rayonnement X émis par la source correspond de ce fait exclusivement au rayonnement X_k du gallium. Ces mesures ayant été effectuées à un moment où le deuxième spectre continu était relativement important (fig. 16), la seconde capture électronique, si elle existe, pourrait donc être attribuée à un isotope du germanium.

D'autres explications peuvent toutefois être données, une première pouvant résider dans une modification importante de l'état physique de la source conduisant à une modification notable de l'autoabsorption des rayonnements peu énergiques. Cette explication est toutefois difficile à admettre, car la pastille de GeO_2 était de forme stable et était renfermée dans une enceinte étanche.

Une explication plus plausible correspond à la présence dans la source d'une activité γ de période 14 jours en faible intensité par rapport à l'activité X du ^{71}Ge. Il faudrait toutefois un grand nombre de rayonnement γ d'énergie voisine pour obtenir un tel spectre continu, mais la faible intensité requise ne permet pas d'écarter *a priori* cette hypothèse.

Etude de la décroissance de l'activité X de ^{71}Ge. — L'étude de la décroissance de l'émission du rayonnement X_k du gallium par la source a été entreprise en utilisant une chambre d'ionisation remplie avec une pression partielle de 1/3 pA de xénon. Les mesures ont été effectuées par comparaison avec un étalon et l'on a pu comparer la période de la source de ^{71}Ge précédente 9 périodes après l'irradiation

et celle d'un échantillon métallique de ^{70}Ge séparé isotopiquement 4 périodes après l'irradiation en neutrons.

Les courbes de décroissance obtenues (fig. 18) montrent une différence entre les périodes de ces deux sources, la source de germanium naturel décroissant avec une période de 13,2 jours, l'autre avec une période de 12,8 jours.

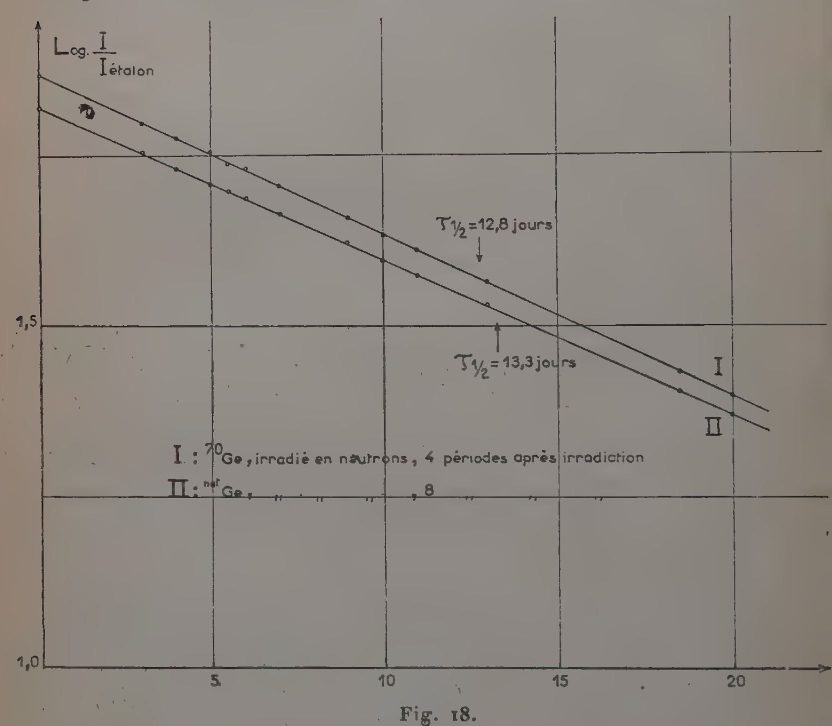


Fig. 18.

La nature chimique et physique de ces deux sources étant différente ce résultat ne doit être accepté qu'avec certaines réserves, et d'autres expériences sont en cours afin de déterminer avec exactitude la période de décroissance du germanium irradié en neutrons lents. Cette étude ne rentrant pas dans le cadre de ce travail, on peut toutefois conclure à la possibilité d'existence d'une activité nouvelle par capture électronique dans le germanium irradié en neutrons lents, activité caractérisée par une période d'environ 14 jours et par une énergie de transition de 164 kev.

Mesure du rapport capture L/capture K de ^{71}Ge. — L'énergie de la transition par capture électronique de ^{71}Ge étant $W_0 + mc^2 = 235$ kev, on obtient d'après la théorie de Marshak (35) et les données numé-

riques de Rose et Jackson (46) une valeur théorique d'environ 0,1 pour le rapport capture L/capture K de ^{71}Ge.

On a en effet :

$$\frac{\lambda_L}{\lambda_K} = \frac{(W_0 + W_r)^2}{(W_0 + W_k)^2} \cdot \frac{g^2_{L_I}}{g^2_K}$$

avec :

$$W_0 + W_k = 226 \text{ kev} \qquad W_0 + W_L = 234 \text{ kev} \frac{g^2_{L_I}}{g^2_K} \doteq 0{,}09$$

on obtient :

$$\frac{\lambda_L}{\lambda_K} = 0{,}098.$$

En vue de confronter cette valeur avec l'expérience, une détermination expérimentale du rapport λ_L/λ_K a été entreprise au moyen du compteur proportionnel déjà utilisé pour ^{79}Kr.

Un compteur proportionnel avait été déjà utilisé pour la mise en évidence et l'étude de la capture L de ^{37}A par Pontecorvo et al. (40). Dans le cas de l'argon l'énergie du rayonnement X émis est suffisamment peu élevé pour permettre une efficacité suffisante vis-à-vis de ce rayonnement d'un compteur de dimensions normales rempli avec un gaz de Z élevé. L'effet d'échappement du rayonnement X_k peut être évalué et il suffit de déterminer le rapport d'intensité des événements K et L détectés par le compteur pour pouvoir remonter directement au rapport λ_L/λ_K.

Dans le cas d'un corps de Z relativement plus élevé comme le germanium, le rayonnement X_k caractéristique du gallium (Z = 31) d'énergie 9,24 kev est trop énergique pour pouvoir être absorbé dans le volume utile d'un compteur de dimensions raisonnables. Ainsi avec le gaz de Z maximum utilisable qui est le xénon, le parcours d'absorption moitié à la pression atmosphérique des photons X_k du gallium est d'environ 0,6 cm. Cette valeur non négligeable vis-à-vis des dimensions linéaires du compteur conduit à des effets d'échappement importants et difficilement évaluables avec précision. Dans le cas d'une capture de Z moyen une méthode utilisée pour l'étude du rapport λ_L/λ_K de ^{29}Kr par P. Radvanyi à la chambre de Wilson (41) et par M. Langevin et P. Radvanyi au compteur proportionnel (26) consiste à renverser le problème et à laisser échapper systématiquement le rayonnement X_k tout en cherchant à détecter au maximum les électrons Auger K et L ainsi que les photons L émis lors des captures K et L.

La capture K se manifeste dans ces conditions par des électrons Auger K et par le réarrangement consécutif de l'atome de gallium ainsi que par le réarrangement $L_{II}L_{III}$ suivant l'échappement d'un photon K.

La capture L se manifeste par le réarrangement L_I (transition permise), consécutif à la capture d'un électron L_I.

Le processus de capture global se manifestera donc par la présence dans le spectre d'impulsions fourni par le compteur d'une raie correspondant à l'énergie de liaison d'un électron K de l'atome de gallium et d'une raie complexe correspondant à l'énergie de liaison des électrons $L_I L_{II} L_{III}$ du même atome.

Le pouvoir de résolution du compteur ne permettant pas de séparer avec précision le rayonnement L_I de l'ensemble $L_{II}L_{III}$ on peut déduire le rapport λ_L/λ_K de l'intensité de la raie K et de la raie complexe L. On a en effet :

$$\frac{\lambda_L}{\lambda_K} = (1 + \varepsilon)\frac{N_L}{N_K}(1 - R_K) - kR_K,$$

N_L et N_K étant les intensités des raies L et K, R_K le facteur de fluorescence K du gallium et k la proportion des photons K_α dans l'ensemble de la série K. On tient compte par le facteur de correction ε de l'échappement de quelques photons L, de l'absorption par le gaz de quelques photons K et des effets de paroi du compteur.

Choix du gaz de remplissage. — Pour se placer dans les conditions requises le gaz utilisé doit présenter un coefficient d'absorption faible pour le rayonnement X_K du gallium tout en absorbant la plupart du rayonnement X_L émis. De plus sa densité doit être élevée afin de réduire les effets de paroi dus au parcours des électrons Auger K et L dans le gaz.

De telles conditions sont remplies dans le cas de l'utilisation d'hydrocarbures gazeux tels que le méthane, le butane ou le propane. Ces corps possèdent de plus la propriété d'être d'excellents gaz de remplissage pour un compteur proportionnel. D'après l'étude faite sur différents gaz de remplissage possibles (42) le propane a été utilisé comme étant le meilleur pour une telle étude.

Le gaz utilisé a été extrait des gaz naturels par la régie autonome des pétroles de Saint-Gaudens. Il est livré sous forme commerciale (bouteilles de 10 kg) et ne comprend qu'un très faible pourcentage d'impuretés principalement constituées par des hydrocarbures saturés (butane).

Pour une utilisation correcte du compteur proportionnel, la source doit être utilisée sous forme gazeuse. Les composés gazeux du germanium sont heureusement assez nombreux et notre choix s'est porté sur le tétrahydrure de germanium GeH_4. Ce corps est chimiquement stable et se rapproche de ce point de vue du propane. Il semblait donc *a priori* convenir parfaitement pour son utilisation dans le compteur et l'expérience a effectivement montré qu'il n'était ni détruit par le calcium chauffé à 150° ni décomposé par l'avalanche électronique.

Préparation de la source gazeuse. — Ce composé a été préparé par action de l'amalgame de sodium à 8 p. 100 sur une solution alcaline d'oxyde de germanium obtenu comme précédemment. Les gaz obtenus passaient ensuite sur une colonne desséchante à P_2O_5 puis on condensait les composés volatils du germanium dans un piège à azote liquide.

Après avoir fait le vide dans l'installation, le tétrahydrure était purifié par distillation fractionnée et ensuite condensé dans une ampoule munie d'un robinet qu'on rattachait par la suite au dispositif de remplissage du compteur.

Le gaz actif a été ensuite incorporé en proportions variables au propane de remplissage du compteur.

Etude de la capture au compteur proportionnel. — Plusieurs séries de mesures effectuées à pression et à activité variable sont donné les résultats suivants (27) :

Pression de propane 38 cm Hg. .	$N_K = 49\,000$	$N_L = 61\,500$.
Pression de propane 70 cm Hg. .	$N_K = 28\,500$	$N_L = 34\,000$.

Le facteur de correction ε est la somme des trois effets principaux suivants :

1° La rencontre d'un électron Auger avec la paroi du compteur.
2° L'effet photoélectrique dû aux photons K du gallium.
3° L'échappement des photons L.

En admettant que la portée des électrons Auger K dans le propane est à peu près égale au 2/3 de leur parcours (52), la proportion d'électrons rencontrant la paroi est d'environ 1 p. 100 pour 70 cm Hg et 1,80 p. 100 pour 38 cm Hg.

La proportion relative de l'effet photoélectrique des photons K dans le gaz du compteur dans la raie K observée peut être déterminée approximativement par un calcul graphique.

On obtient alors pour :

$$70 \text{ cm Hg} \ \frac{N_{\Phi_K}}{N_K} \simeq 2{,}2 \text{ p. } 100,$$

$$38 \text{ cm Hg} \ \frac{N_{\Phi_K}}{N_K} \simeq 1{,}1 \text{ p. } 100.$$

L'échappement des photons L est négligeable pour $p = 70$ cm Hg et approximativement égal à 1 p. 100 pour $p = 38$ cm Hg.

Ces corrections sont toutes dans le même sens et on obtient :

pour 38 cm Hg. . $\varepsilon \simeq 0{,}04$
pour 70 cm Hg. . $\varepsilon \simeq 0{,}03$

Le rendement de fluorescence R_K pour le gallium a été déterminé

par la formule semi-empirique de Burhop $R_K = (1 + a_K Z^{-4})^{-1}$ (B3) avec $a_K = 1{,}12 . 10^6$, ce qui donne :

$$R_K = 0{,}45 \qquad \text{pour } Z = 31.$$

On obtient donc pour $p = 38$ cm Hg avec $k = 0{,}865$ (53) :

$$\frac{\text{capture L}}{\text{capture K}} = 0{,}290,$$

et pour $p = 70$ cm Hg :

$$\frac{\text{capture L}}{\text{capture K}} = 0{,}310.$$

Les principales sources d'erreurs expérimentales proviennent de l'évaluation du facteur ε, de la planimétrie des courbes de la figure 19 ($\simeq$ 2 p. 100) et des fluctuations statistiques dans l'analyse du spectre d'impulsions ($\simeq$ 2 p. 100).

On peut donc donner pour valeur expérimentale du rapport capture L/capture K de ^{71}Ge :

$$\frac{\lambda_L}{\lambda_K} = 0{,}30 \pm 0{,}02.$$

Le fonctionnement du compteur proportionnel avec la source de GeH_4 s'est révélé excellent. Le pouvoir de résolution pour la raie K de 10,4 kev (fig. 19) est de 12 p. 100 tandis que la largeur à mi-hauteur de la raie complexe L est de 39 p. 100. Si cette raie était simple le pouvoir de résolution devrait être de 36 p. 100 à cette énergie.

La capture électronique de ^{71}Ge étant permise, cette raie doit être en effet complexe, la plus grande partie de la capture L se faisant sur le niveau L_I tandis que la recombinaison se fait en passant principalement par les niveaux L_{II} et L_{III}.

La courbe L obtenue expérimentalement est dissymétrique vers les énergies croissantes, alors que la courbe K est parfaitement symétrique. Cette dissymétrie peut être expliquée par une participation notable de la capture L_I, l'énergie L_I étant 1,30 kev et l'énergie L_{II} de 1,150 kev. On peut décomposer la courbe expérimentale en deux raies symétriques dont les sommets correspondent aux énergies précédentes et dont le pouvoir de résolution correspond à celui prévu pour ces énergies. La seule décomposition possible est représentée dans la figure et correspond effectivement à un rapport λ_L/λ_K d'environ 0,3.

Le compteur a fonctionné plusieurs semaines avec le four à calcium en fonctionnement sans qu'on ait pu constater de perturbations dans la décroissance de l'activité. De plus, après pompage rapide du gaz actif et remplissage avec du propane pur, aucune activité n'est décelable. Ceci tend donc à prouver que les mesures ne peuvent pas être perturbées par une décomposition du gaz actif avec dépôt de l'activité sur le fil ou sur les parois du compteur.

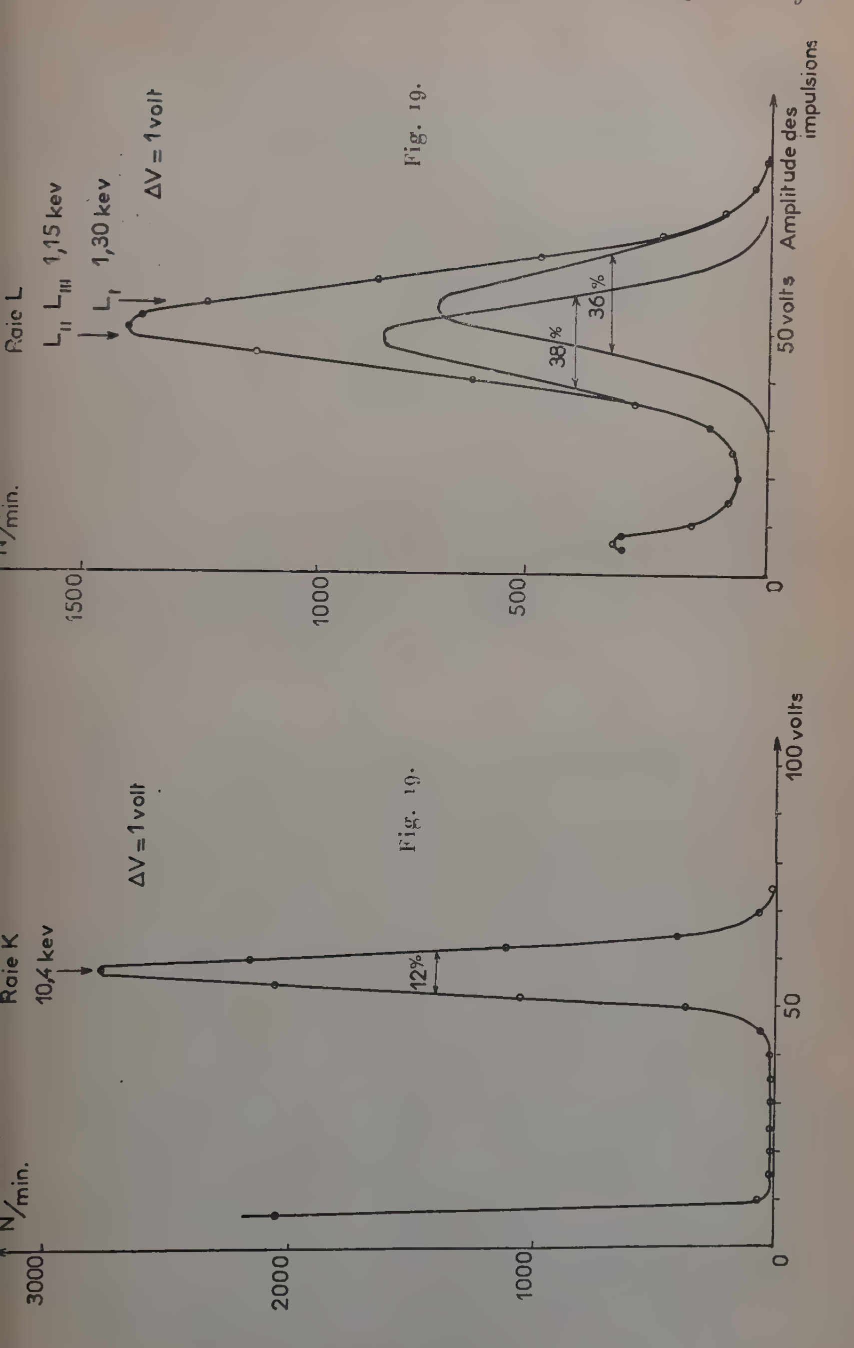

N/min.
3000
2000
1000
0
Raie K
10,4 kev
ΔV = 1 volt
12%
50
100 volts
N/min.
1500
1000
500
0
Raie L
L_{II} L_{III} 1,15 kev
L_{I} 1,30 kev
ΔV = 1 volt
38 %
36 %
50 volts
Amplitude des impulsions

Fig. 19.

Fig. 19.

Rôle du facteur de fluorescence dans la détermination de λ_L/λ_K. — La principale incertitude de cette méthode de détermination du rapport λ_L/λ_K provient de la valeur utilisée pour le rendement de fluorescence du gallium. Cette valeur a été déterminée à partir de la courbe semi-empirique de Burhop (6) avec $a_K = 1{,}12 . 10^6$ (figure 20). Cette

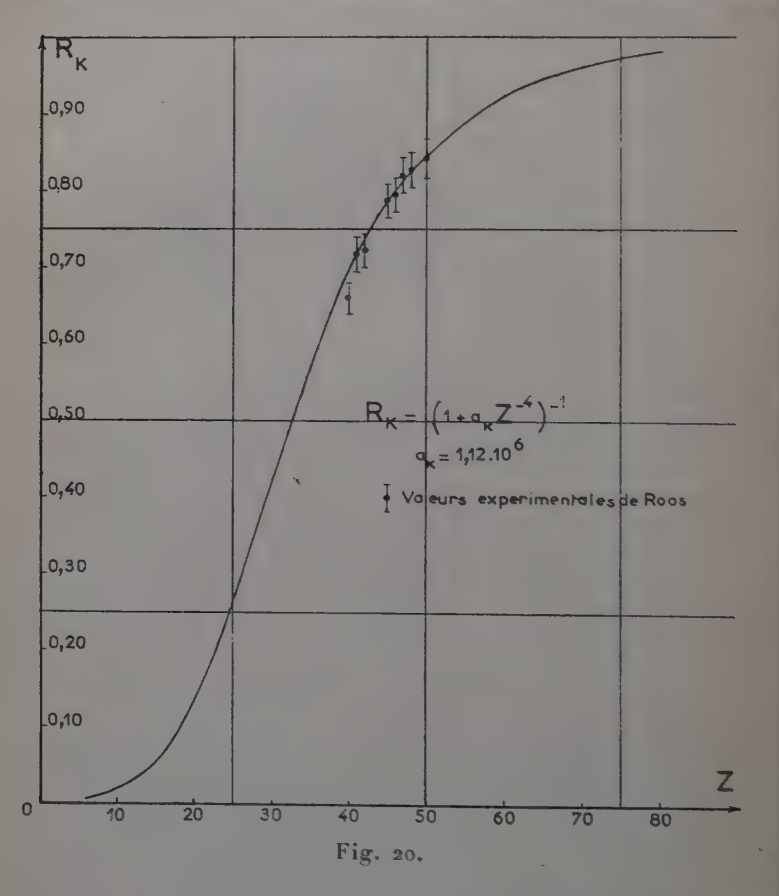


Fig. 20.

valeur du coefficient a_K tient compte de toutes les valeurs expérimentales connues du facteur de fluorescence en fonction du numéro atomique.

M. Burhop a fait remarquer que les valeurs expérimentales sont nombreuses mais anciennes et présentent une dispersion notable. Il serait donc important d'obtenir des valeurs plus précises dans la zone des numéros atomiques voisins de $Z = 31$.

W. Laskar (28) a calculé récemment R_K d'après les mesures de

Gokhale sur les largeurs de raies X. D'après ces calculs on aurait $a_K = 1{,}15.10^6$. Des mesures expérimentales directes ont été effectuées plus récemment par C. E. Roos (45) pour différents éléments de Z compris entre 40 et 50. Ces mesures effectuées avec une bonne précision (3 p. 100) conduisaient à adopter la valeur $a_K = 1{,}2.10^6$ ($R_K = 0{,}45$).

Il semble donc difficile d'interpréter la différence entre la valeur théorique et la valeur expérimentale du rapport λ_L/λ_K de ^{71}Ge par une sous-estimation de la valeur de R_K. En effet si on admet la valeur théorique, la mesure effectuée conduit à donner pour R_K :

$$R_K = \frac{(1+\varepsilon)\frac{N_L}{N_K} - \frac{\lambda_L}{\lambda_K}}{(1+\varepsilon)\frac{N_L}{N_K} + k} = 0{,}55.$$

Une autre source d'erreur peut aussi provenir de l'évaluation du facteur k. Ce facteur mieux connu expérimentalement intervient de manière beaucoup moins sensible dans l'évaluation de λ_L/λ_K et il est peu probable que l'erreur due à ce facteur ait une importance notable.

CHAPITRE V

Résultats expérimentaux et possibilités d'interprétation théorique du rapport capture L/capture K (¹).

La détermination du rapport d'embranchement capture L/capture K a été effectuée pour un nombre relativement faible de cas. Les cas de capture par transition interdite étant mal connus à la fois théoriquement et expérimentalement, seuls les cas de capture correspondant à des transitions permises ont été résumés dans le tableau ci-contre.

On peut déduire d'après la théorie de Marshak (35) la valeur de l'énergie de la transition par capture à partir du rapport capture L/capture K. De toutes les captures précédentes seuls ^{37}A, ^{39}Kr, ^{71}Ge ont leur énergie de transition connue. De ces trois cas ^{37}A est le seul dont la valeur expérimentale de λ_L/λ_K soit en bon accord avec la valeur théorique déduite de l'énergie de la transition.

Si l'on compare les énergies des captures électroniques connues expérimentalement avec celles déduites du rapport λ_L/λ_K partout où ce rapport a été étudié, on constate que dans le premier cas les éner-

(¹) Voir aussi (4) et (42).

Nuclide étudié	Valeur expérimentale de λ_L/λ_K	Nature de la transition	Energie de la transition		Références
			déduite de λ_L/λ_K	déterminée exp.	
^{37}A	0,085	permise		816 kev	40
^{71}Ge	$0,30 \pm 0,02$	permise		236 kev	27
^{79}Kr	$0,27 \pm 0,09$ $0,257 \pm 0,03$	permise		1,617 Mev	41 26
^{109}Cd	$0,28 \pm 0,03$	permise	$73 {+12 \atop -6}$ kev		8
^{125}I	$0,30 \pm 0,15$ $0,23 \pm 0,03$	permise	$102 {+20 \atop -10}$ kev		8
^{133}Ba	≥ 9	permise	≤ 40 kev		24
^{185}Os	$0,35 \pm 0,15$	permise ou 1 fois int.	100 kev		36
^{235}Np	9	permise ou 1 fois int.		260 kev	14

gies sont régulièrement réparties entre 0 et 1 Mev, tandis que dans le second cas et à l'exception de ^{37}A, le rapport λ_L/λ_K correspond toujours à des énergies inférieures à 100 kev ce qui peut sembler étonnant *à priori*.

Cette constatation va dans le sens du désaccord constaté dans le cas de ^{79}Kr et de ^{71}Ge.

Sans écarter la possibilité d'une modification des valeurs de k et surtout de R_K adoptées dans ces deux cas, il est donc intéressant de rechercher les causes théoriques possibles d'une telle différence.

D'après la théorie de Marshak, on aurait :

$$\lambda_K = \frac{G^2}{4\pi^3} \mid M \mid^2 (W_0 + W_K)^2 g_K^2(r)$$

et

$$\lambda_L = \frac{G^2}{4\pi^3} \mid M \mid^2 (W_0 + W_L)^2 (g_{L_I}^2(r) + f_{L_{II}}^2(r))$$

(G : constante de Fermi | M | : élément de matrice de la transition nucléaire, r : rayon nucléaire moyen).

Les fonctions radiales g et f étant respectivement les parties radiales de la « grande » et de la « petite » composante des électrons K, L et L_{II} dans l'équation de Dirac.

Dans ces conditions g_K^2 et $g_{L_I}^2$ représentent approximativement la probabilité de présence des électrons K et L_I à la surface du noyau, la probabilité de présence exacte étant pour l'électron K par exemple $g_K^2 + f_K^2$ probabilité supérieure de 1 p. 100 à g_K^2 pour $Z = 31$.

Le fait de prendre la valeur de ces fonctions à la surface du noyau représente une approximation et il serait plus rigoureux de tenir compte de la distribution des charges à l'intérieur du noyau.

Cette approximation est en fait assez correcte. Malcolm et Strachan (32) ont évalué la correction à apporter à g_K^2 et à $g_{L_I}^2$ en supposant la charge du noyau répartie sur sa surface (potentiel coulombien à l'extérieur du noyau et constant à l'intérieur). La correction apportée ainsi à λ_L/λ_K est faible et de l'ordre de + 1,5 p. 100 pour ^{79}Kr et ^{71}Ge. Une correction tenant compte d'une répartition uniforme des charges dans le noyau n'apporterait probablement pas non plus un changement important du rapport λ_L/λ_K. Il ne semble pas non plus qu'une variation éventuelle du rayon nucléaire adopté apporte de variation importante au facteur $\frac{g_{L_I}^2}{g_K^2}$.

Les fonctions relativistes de Reitz utilisées pour $Z > 20$ par Rose et Jackson (43) pour le calcul de $\frac{g_{L_I}^2}{g_K^2}$ donnent pour les énergies de liaison des électrons K et L_I des valeurs en parfait accord avec les valeurs expérimentales ; d'autre part les fonctions de Hartree utilisées pour $Z < 20$ ont été vérifiées expérimentalement par diffraction des électrons sur les atomes d'Argon (3).

Il ne semble donc pas possible d'interpréter entièrement les écarts expérimentaux constatés d'après les modalités d'application de la théorie de Marshak. Par contre une simplification importante est à la base de cette théorie et nous pensons qu'il serait utile d'examiner ici si cette approximation peut influer sur les déterminations du rapport.

La notion même de fonction radiale ne peut être établie qu'en négligeant une partie importante (répulsion coulombienne) de l'interaction entre les divers électrons du cortège et par conséquent de la corrélation entre la position d'un électron et la position simultanée des autres électrons du cortège. Une telle notion conduit immédiatement à la notion de couche électronique dans l'atome et à la division

des électrons en électrons K, L_I, L_{II}, L_{III}, M_I, M_{II}, etc. suivant la valeur de leur énergie de liaison propre.

Or du point de vue de la théorie actuelle de la constitution de l'atome, une seule énergie propre a un sens rigoureux c'est celle de l'ensemble des électrons du cortège. En effet par suite de l'antisymétrie de la fonction d'onde des électrons dans le champ du noyau, ceux-ci sont indiscernables entre eux et ont tous même énergie moyenne.

La notion d'états individuels des électrons dans l'atome est donc, dans le cadre des théories actuelles, une approximation valable seulement pour les phénomènes énergétiques intéressant l'ensemble des électrons de l'atome — comme par exemple les phénomènes d'ionisation d'où se dégage expérimentalement la notion de couche.

Il ne semble donc pas étonnant que cette approximation donne, par l'intermédiaire de l'utilisation des fonctions radiales, des résultats corrects en ce qui concerne les énergies discrètes que peut prendre le cortège (énergie de liaison des électrons) ou la répartition globale de la densité électronique dans le volume atomique.

Par contre la notion de capture d'un électron dans un état d'énergie bien défini (capture K, L, M, etc) est une approximation qui peut fausser le rapport d'embranchement capture L/capture K. En effet, la position simultanée des autres électrons du cortège peut agir sur l'électron au moment de sa capture.

Une manière correcte de poser le problème serait alors la suivante : un électron étant capturé par le noyau, quelle sera la probabilité pour que l'atome résultant soit laissé dans un état d'énergie donné. La capture K correspondant alors à une énergie finale du cortège égale à l'énergie d'ionisation K, la capture L_I correspondant à une énergie finale égale à l'énergie d'ionisation L_I, etc.

Le rapport capture L/capture K correspondrait alors au rapport entre les probabilités d'obtenir après la capture un atome ionisé dans l'état d'énergie L ou dans l'état d'énergie K. C'est d'ailleurs cette probabilité qui est obtenue expérimentalement.

Pour effectuer un calcul théorique rigoureux de cette probabilité, il faut tenir compte de l'interaction entre les divers électrons du cortège. Une telle méthode de calcul a été utilisée par Hylleraas (13) pour la description de l'hélium dans son premier état triplet. Mlle S. Odiot et M. R. Daudel ont effectué récemment le calcul des rapports des probabilités de passage, après enlèvement d'un électron de l'atome (cf. capture *e*), de l'état triplet de l'hélium à un atome d'hydrogène possédant un électron dans la couche K (capture L) ou un électron dans la couche L (capture K) (Dans le cas de l'atome d'hydrogène, la notion de couche garde évidemment son sens rigoureux).

D'après les premiers résultats aimablement communiqués par

M. Daudel, le calcul effectué par la méthode d'Hylleraas sur une machine à calculer normale donne une valeur de 0,37 pour une énergie de la transition éloignée de l'énergie de liaison des électrons.

Le rapport correspondant $g_{L_I}^2/g_K^2$ calculé par Rose et Jackson (fig. 1) a une valeur voisine de 0,035.

L'approximation due à l'utilisation des fonctions radiales conduit donc dans ce cas à une sous-estimation importante du rapport λ_L/λ_K. Il est donc possible que cette sous-estimation, tout en diminuant avec Z, reste encore importante pour les numéros atomiques correspondants au ^{71}Ge et au ^{79}Kr.

Du point de vue théorique, il serait donc intéressant d'effectuer un calcul rigoureux des probabilités de capture pour des atomes à numéro atomique plus élevé comme par exemple l'argon et le germanium. Un tel calcul est d'autant plus complexe que le nombre d'électrons s'accroît mais l'utilisation de machines à calculer électroniques modernes doit le rendre possible moyennant certaines simplifications contrôlées.

Du point de vue expérimental, il serait important d'accroître le nombre de données expérimentales sur la capture L.

En particulier, l'étude de la capture L de ^{37}A va être reprise en collaboration avec P. Radvanyi afin d'apporter des données nouvelles permettant d'interpréter plus aisément le désaccord constaté pour ^{79}Kr et ^{71}Ge.

Le cas de ^{37}A est particulièrement intéressant car il est le cas de capture correspondant au numéro atomique le plus faible dont on puisse déterminer directement le rapport λ_L/λ_K. D'autre part les travaux de Kœfed-Hansen (19) conduisent à la valeur de 65 p. 100 pour le nombre d'électrons Auger K par désintégration. Cette valeur est difficile à interpréter autrement que par une participation de la capture L importante conduisant, compte tenu de l'effet Auger, a un rapport $\lambda_L/\lambda_K = 0,39$ en contradiction avec la valeur de 0,09 donnée par Pontecorvo et al.

Dans l'étude d'autres cas de capture électronique, il ne faut pas perdre de vue que toute mesure du rapport λ_L/λ_K ne peut être vraiment utile du point de vue théorique que si l'énergie de la transition est connue.

Deux mesures précises du rapport λ_L/λ_K ont été faites par Der Mateosian (8) pour ^{125}I et ^{109}Cd, mais on ne connaît pas jusqu'à présent l'énergie des captures correspondantes. Dans le cas de ^{109}Cd une mesure est projetée par détermination du seuil de réaction *p*, *n* de ^{109}Ag au moyen du générateur Van de Graaf de Saclay. La vie relativement longue de l'état excité de 89 kev de ^{109}Ag permet en principe l'étude par la méthode des coïncidences $\gamma - X_K$ du spectre continu γ lié à la capture K. Une étude préliminaire entreprise dans ce sens

avec l'appareillage décrit chapitre II semble montrer que l'énergie de la transition de ^{109}Cd est supérieure à la valeur déduite du λ_L/λ_K expérimental. Le temps de résolution utilisé dans cette expérience étant trop élevé, une installation à temps de résolution plus court est actuellement en construction au laboratoire.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Le compteur à scintillations et le compteur proportionnel se sont montrés parfaitement adaptés à l'étude des noyaux se désintégrant par capture électronique. On a pu, à l'aide de ces instruments, proposer un schéma de désintégration pour ^{133}Ba et déduire de mesures quantitatives obtenues avec deux compteurs à scintillations en coïncidence, que la capture électronique de ^{133}Ba se fait principalement par capture L.

L'étude au compteur à scintillations du rayonnement γ associé à la capture de ^{71}Ge donne la valeur $W_0 + W_K = 226$ kev pour l'énergie de la transition et montre la possibilité d'existence d'une activité par capture électronique pure de période environ 14 jours dans le germanium irradié en neutrons lents.

L'étude au compteur proportionnel du rapport capture L/capture K du ^{71}Ge donne une valeur de $0{,}30 \pm 0{,}02$ pour ce rapport. Ce résultat, nettement supérieur à la valeur théorique de 0,1 déduite de l'énergie de la transition, confirme le désaccord déjà constaté pour ^{79}Kr.

Un tel désaccord peut être expliqué soit par une valeur inexacte du coefficient de fluorescence R_K prévu par la théorie de Burhop, soit par une généralisation abusive de la notion d'états individuels des électrons dans le cortège. Il nous semble d'ailleurs de toute façon que ce dernier point doit être pris en considération dans les études relatives à la capture électronique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) L. W. Alvarez. — *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 534.
(2) L. W. Alvarez. — *Phys. Rev.*, 1938, **53**, 606 et *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 486.
(3) L. S. Bartell et L. O. Brockway. — *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 833.
(4) P. Benoist. — *Annales de Physique*, 1953, **8**, 593.
(5) H. A. Bethe et R. F. Bacher. — *Rev. Mod. Physics*, 1936, **8**, 82.
(6) E. H. S. Burhop. — *The Auger Effect*, Cambridge University Press, 1952.
(7) A. L. Crockroft et S. C. Curran. — *Rev. Sc. Instr.*, 1951, **22**, 37.

(8) E. Der Mateosian. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 938.
(9) W. S. Emmerich, S. E. Singer et I. D. Kurbatov. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 113.
(10) R. I. Glauber et P. C. Martin. — *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 572.
(11) L. R. Graham et R. E. Bell. — *Can. Journ. Physics.*
(12) R. W. Hayward, D. D. Hopes et H. Ernst. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 916.
(13) E. A. Hylleraas. — *Z. Physik*, 1929, **54**, 347.
(14) R. A. James, A. Ghiorso et D. Orth. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 369.
(15) J. M. Jauch. — Rapport ORNL, 1951, 1102.
(16) J. C. Jacobsen. — *Nature*, 1937, **139**, 879.
(17) S. Katcoff. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 1160.
(18) P. F. A. Klinkenberg. — *Rev. Mod. Physics*, 1952, **24**, 62.
(19) O. Kofœd-Hansen. — *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 1045.
(20) D. H. McKown, L. L. Woodward et M. L. Pool. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1315.
(21) M. Langevin, G. Allard et G. Corbé. — *Journ. Phys. Rad.*, 1953, **14**, 691.
(22) M. Langevin. — Colloque International C. N. R. S. *Journ. Phys. Rad.* 1955, **16**, 516.
(23) M. Langevin. — *Comptes rendus*, 1954, **238**, 1310.
(24) M. Langevin. — *Comptes rendus*, 1955, **240**, 289.
(25) M. Langevin. — *Comptes rendus*, 1954, **238**, 1518.
(26) M. Langevin et Radvanyi. — *Comptes rendus*, 1954, **238**, 77.
(27) M. Langevin. — *Comptes rendus*, 1954, **239**, 1625.
(28) W. Laskar. — *Comptes rendus*, 1953, **236**, 2149.
(29) J. E. Mack. — *Rev. Mod. Physics*, 1950, **22**, 64.
(30) L. Madansky et F. Rasetti. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 407.
(31) F. I. Magee, P.-R. Bell et W. H. Jordan. — *Rev. Sc. Instr.*, 1952, **23**, 30.
(32) J. Malcolm, C. Strachan. — *Proc. Phil. Soc.*, 1951, **47**, 610.
(33) G. E. Mandeville et al. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1528.
(34) W. B. Mann. — *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 649.
(35) R. E. Marshak. — *Phys. Rev.*, 1942, **61**, 431.
(36) M. M. Miller et R. G. Wilkinson. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 1050.
(37) C. Muller. — *Phys. Zeit. Sowjet Union*, 1937, **11**, 9 et *Phys. Rev.* 1937, **51**, 84.
(38) P. Morrisson et L. I. Schiff. — *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 24.
(39) R. Nataf, R. Bouchez. — *Journ. Phys. Rad.*, 1952, **13**, 190.
(40) B. Pontecorvo, D. H. W. Kirkwood et G. C. Hanna. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 982.
(41) P. Radvanyi. — *Comptes rendus*, 1942, **235**, 428.
(42) P. Radvanyi. — *Thèse Paris*, 1954.
(43) J. Reitz. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 16.
(44) S. A. Reynolds. — Rapport ORNL, 1950, 867.
(45) C. E. Roos. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 401.
(46) M. E. Rose et J. L. Jackson. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1540.
(47) M. E. Rose et al. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 79.
(48) B. L. Saraf. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 642.

(49) B. L. Saraf, J. Vorma et C. E. Mandeville. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1216 et *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 97.
(50) G. T. Seaborg, J. J. Livingood et G. Friedlander. — *Phys. Rev.*, 1941, **59**, 320.
(51) L. Soren, H. Friedlander et S. H. Turkel. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 888.
(52) Tsien-San-Tsiang, C. Marty et B. Dreyfus. — *Journ. Phys. Rad.*, 1947, **8**, 269.
(53) J. H. Williams. — *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 146.
(54) Yukawa et Sakata. — *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, 1935, **17**, 467 et 1936, **18**, 128.
(55) F. Yu et I. D. Kurbatov. — *Phys. Rev.*, 1948, **7**, 34.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES ÉTATS EXCITÉS DE NOYAUX LOURDS AU MOYEN DES ÉMULSIONS SENSIBLES AUX TRAJECTOIRES INDIVIDUELLES D'ÉLECTRONS [1]

Par Georgette ALBOUY

SOMMAIRE

Première partie

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques, soutenue le 30 juin 1954.

DEUXIÈME PARTIE

Etude des états excités de quelques noyaux lourds.

INTRODUCTION

L'existence depuis 1949 d'émulsions sensibles aux particules faiblement ionisantes a encore élargi le champ déjà vaste des applications de la technique photographique à l'étude des divers problèmes de la Physique Nucléaire. Notre travail a eu pour but de rechercher les possibilités offertes par ces émulsions sensibles aux trajectoires individuelles d'électrons pour l'étude des états excités des noyaux formés à la suite d'une désintégration α.

La détermination du nombre d'électrons de conversion par photon ainsi que celle des corrélations angulaires entre la particule α et l'électron de conversion permettent d'atteindre certaines caractéristiques du niveau excité.

La méthode photographique permettant l'étude des états excités

consiste à introduire le corps radioactif dans l'émulsion et à observer les traces laissées par le passage de la particule α et de l'électron de conversion. La formation d'un état excité revenant à l'état fondamental par conversion interne se traduit par l'association des deux traces α et électron.

L'énergie de l'état excité se déduit de celle de l'électron et la comparaison du nombre de couples de traces α-électrons au nombre de traces α sans électron donne l'intensité du rayonnement de conversion. La mesure des angles formés par les directions d'émission des deux particules permet l'étude de la corrélation angulaire α-électron.

Nous avons employé les émulsions Ilford G5 et nous avons recherché, dans la première partie de ce travail, les meilleures conditions de leur utilisation, en vue de conserver leur sensibilité et d'obtenir une bonne visibilité des trajectoires. Ceci nous a conduit à rechercher :

1° la possibilité d'effacement des images latentes d'électrons parasites qui s'accumulent dans ces émulsions (chap. Ier) ;

2° la technique expérimentale permettant d'obtenir les traces des trajectoires et de mesurer les grandeurs caractéristiques de l'état excité (chap. II).

Dans une deuxième partie nous avons appliqué cette technique à la détermination de l'intensité et de l'énergie du rayonnement de conversion des premiers états excités des corps suivants : Io, RTh, Ra_{226}, U_{238}, Th_{232}, U_{233}, Pu_{239}, Pa_{231}.

Dans le cas du Ra nous avons fait une étude de la corrélation angulaire α-électron K du premier niveau excité.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Effacement des images latentes dans les émulsions.

Origine et intensité des « électrons de fond ». — Il est bien connu que de nombreuses images latentes d'électrons s'accumulent dans les émulsions sensibles au minimum d'ionisation pendant la période qui s'écoule entre leur fabrication et leur utilisation. Celles-ci donnent

après développement de nombreuses traces parasites dont le nombre est évalué environ à 250 par millimètre carré et par jour dans une émulsion de 200 μ d'épaisseur conservée au niveau du sol sans protection spéciale.

Ces traces proviennent en grande partie du rayonnement cosmique et de la radioactivité naturelle ainsi que l'ont montré les expériences de Fremlin et Walters (34) faites respectivement au niveau du sol et à une profondeur de 600 m à laquelle on peut considérer que l'effet du rayonnement cosmique est négligeable (1.10^{-2} traces par mm^2/jour). En effet après élimination de la radioactivité du sol le rayonnement résiduel dû aux éléments radioactifs inclus dans l'émulsion (C_{14}) et dans son support (Th, K_{40}) n'est plus que de 2,6 traces par mm^2/jour.

Cependant il est pratiquement impossible de se placer dans ces conditions idéales de protection et en fait on ne dispose jamais de plaques dénuées « d'électrons de fond ». La présence de ces traces rend difficile l'observation des électrons de conversion associés aux traces de particules alpha et peut par suite conduire à des interprétations erronées. En effet, d'une part, la probabilité de présence d'une trace parasite au voisinage d'une trace de particule alpha n'est jamais nulle, d'autre part, même lorsque l'origine de l'électron est certaine, sa continuité parmi les traces de fond n'est pas toujours obtenue avec certitude. Ces deux effets peuvent avoir pour résultat d'introduire une erreur à la fois sur l'intensité du phénomène étudié et sur son énergie.

En vue de réduire au maximum ces possibilités d'erreur nous avons recherché les moyens permettant de détruire les images latentes d'électrons formées dans ces émulsions avant leur utilisation tout en conservant leur sensibilité vis-à-vis de l'enregistrement ultérieur d'électrons de toute énergie.

Nous avons été guidée dans ce travail par l'étude préalable faite en collaboration avec Mme Faraggi (35) sur le mécanisme de la régression de l'image latente produite par les particules chargées dans les émulsions non sensibles aux électrons.

Régression de l'image latente due aux particules chargées dans les émulsions C_2 et E_1. — L'image latente créée par le passage des particules chargées dans les émulsions nucléaires n'est pas stable. Elle subit au cours du temps une régression plus ou moins rapide pouvant l'amener au-dessous du seuil de développabilité. Ce phénomène, qui se traduit dans l'observation des traces individuelles, par une diminution de la densité de grains est habituellement désigné sous le nom de « fading ». Il fut signalé la première fois par

Blau (14) en 1931, à propos des anciennes émulsions et a été observé depuis par de nombreux auteurs sur les émulsions concentrées. Powell et Occhialini (50) en particulier, ont attiré l'attention sur les erreurs qu'il pouvait entraîner dans la détermination de la masse et de l'énergie des particules composant le rayonnement cosmique. Les expériences de Leide (48) ont montré que ce phénomène bien que plus faible dans les émulsions sensibles aux électrons peut ne pas être négligeable.

Influence de divers facteurs sur la vitesse d'effacement. — La vitesse de régression de l'image latente dépend de nombreux facteurs tels que : nature et énergie de la particule, caractéristiques de l'émulsion utilisée, éléments introduits dans l'émulsion, conditions de conservation des émulsions dans la période qui sépare leur irradiation de leur développement (température, humidité, atmosphère). L'étude systématique de l'action de ces différents facteurs (1) a mis en évidence l'influence prépondérante de l'oxygène, de l'humidité et de la température et nous a permis de penser que l'on peut considérer le phénomène d'effacement comme une oxydation du germe d'image latente sous l'action de l'oxygène de l'air (ou d'autres oxydants) fortement accélérée par la présence d'eau et par une élévation de température.

Sans entrer dans le détail du mécanisme on peut admettre que la transformation d'argent métallique en ions Ag^+ se produise suivant la réaction :

$$2Ag + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow 2Ag^+ + 2OH^-.$$

Cette réaction, dans laquelle interviennent les facteurs essentiels oxygène et humidité, met de plus en évidence le rôle joué par les ions OH^- dont le nombre peut être plus ou moins modifié par l'inclusion dans l'émulsion de substances à pH divers, favorisant ou retardant l'effacement.

Une élévation de température, en augmentant la vitesse d'agitation thermique, peut également favoriser le départ des électrons du germe d'image latente et accélérer sa régression. L'éjection de quelques-uns de ces électrons ayant acquis à la température ambiante une énergie suffisante pour repasser dans la bande de conduction du cristal pourrait expliquer le « fading » résiduel observé par Mather dans le vide (16) (51).

D'après Demers (30) l'oxygène ne serait pas nécessaire à l'évolution de l'image latente, particulièrement en milieu humide. On peut toutefois se demander si tout l'oxygène inclus dans les émulsions

avait bien été supprimé dans ces expériences ; et de plus le mécanisme suggéré pour expliquer le phénomène paraît énergétiquement peu probable (41).

Au point de vue pratique nous avons déduit de ce travail qu'il est possible :

1) de rendre l'affaiblissement des images latentes pratiquement nul pour des expositions de longue durée en conservant les émulsions en atmosphère sèche et à basse température,

2) de se débarrasser des images latentes dues aux α et p dans les émulsions non sensibles aux trajectoires individuelles d'électrons en plaçant ces émulsions 1 ou 2 heures en atmosphère de vapeur saturante à 50°.

Effacement des électrons de fond dans les émulsions G5. — ***Méthode utilisée.*** — Nous avons cherché à obtenir la destruction des images latentes d'électrons dans les plaques G5 en utilisant les méthodes d'effacement accéléré employées dans le cas d'émulsions moins sensibles. Nous avons obtenu les résultats suivants (2) :

1) *L'acide chromique* permet d'obtenir un bon effacement mais détruit la sensibilité vis-à-vis d'un enregistrement ultérieur d'électrons quelle que soit la dilution employée (à condition qu'elle produise l'effacement).

2) Nous n'avons pu obtenir un effacement complet et sans voile avec *l'eau oxygénée* (employée sous forme de vapeur) quelle que soit la concentration utilisée à la température ordinaire.

3) Il est possible d'obtenir en un temps assez court l'effacement *complet et sans voile* à condition d'opérer en atmosphère de *vapeur d'eau saturante* et à une température comprise entre 40° et 70°.

Le temps nécessaire à l'effacement d'une émulsion donnée varie avec la température. Pour une température déterminée et une saturation effective de l'atmosphère il augmente :

a) avec l'épaisseur de l'émulsion ;

b) avec son ancienneté. Cet effet est dû aux deux causes suivantes : d'une part, le nombre de traces à effacer est beaucoup plus grand et d'autre part le durcissement de l'émulsion qui se produit avec le temps (83) gêne la pénétration de la vapeur d'eau. Nous avons pu cependant effacer parfaitement des émulsions conservées deux ans en frigidaire ;

c) avec la proportion de gélatine contenue dans l'émulsion (effacement plus long dans les émulsions diluées). Ceci paraît confirmer le rôle stabilisateur de la gélatine mis en évidence par Loening (49) et Mitchell (50) ; respectivement sur des sols et microcristaux de bromure d'argent.

Dispositif expérimental. — Nous utilisons le dispositif extrêmement simple représenté dans la figure 1. Les émulsions sont disposées (gélatine vers le haut) sur un support parfaitement horizontal, dans un récipient fermé contenant de l'eau distillée à la partie inférieure. Le tout est placé dans une étuve à température constante. Après un délai convenable les émulsions sont retirées, séchées lentement et maintenues quelques heures dans une atmosphère à 30 p. 100 d'humidité relative avant d'être utilisées.

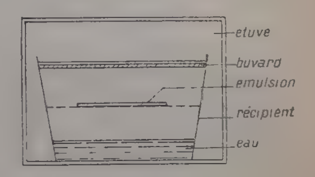


Fig. 1.

On doit s'assurer :

1° que le support est parfaitement horizontal afin d'éviter l'écoulement de l'émulsion qui devient très fluide aux températures utilisées ;

2° que l'atmosphère est effectivement saturée. C'est une condition nécessaire d'un effacement homogène et rapide et probablement de la sensibilité ultérieure ;

3° que la température est bien uniforme dans les différentes parties de l'étuve afin qu'il ne se produise pas une sorte de distillation d'une partie du vase vers l'autre pouvant entraîner une condensation de vapeur d'eau sur une partie de l'émulsion. Une feuille de papier buvard placée sous le couvercle évite le dépôt possible sur l'émulsion de gouttelettes d'eau condensées sur la paroi supérieure.

Enfin nous avons constaté qu'une position de l'émulsion trop proche soit de la surface de l'eau soit de la paroi supérieure peut amener une forte proportion de voile au contact du verre.

La nature du récipient ne paraît pas jouer de rôle important à condition que ses parois soient inoxydables ; notons que l'utilisation d'une température de 50° à 60° semble donner les meilleurs résultats. Le développement de ces émulsions doit être un peu plus poussé que celui des émulsions non traitées ; de plus, le facteur de contraction paraît un peu plus élevé.

Conservation de la sensibilité. — En irradiant les émulsions G5 effacées par des rayonnements γ ou β énergiques nous avons pu observer lors de nos premières expériences d'effacement (1950) des traces d'électrons dépassant 200 μ, correspondant à une énergie d'au moins 200 keV. De plus, la densité de grain était au moins égale à celle obtenue avec des émulsions non traitées. Une observa-

tion semblable était faite sur les électrons associés aux étoiles de Th ou de Ra obtenues en imprégnant les émulsions avec des solutions de Ra ou de RTh.

Par la suite nous avons fait une étude comparative sur des émulsions effacées et non effacées de la densité de grains le long de traces relativistes enregistrées au cours d'une ascension en ballon (organisée par le laboratoire de Leprince-Ringuet, mai 1951) [1]. A la précision des mesures près, nous obtenons sensiblement la même valeur pour le nombre de grains par 100 μ.

Nous avons utilisé pour nos recherches des émulsions effacées provenant de bains différents et nous n'avons jamais constaté une altération de la sensibilité dans les années 1950 et 1951.

Depuis lors, la conservation de la sensibilité s'est montrée beaucoup moins reproductible ; en effet, tandis que certaines coulées des années 1952, 1953 et 1954 ont continué à donner des résultats très satisfaisants, d'autres ont montré une diminution plus ou moins notable de la sensibilité après effacement. Notons que toutes les émulsions appartenant à une même coulée se comportent de la même façon, présentant après effacement le même degré de sensibilité.

Ce comportement capricieux s'est maintenu bien que nous ayons essayé de faire varier les conditions expérimentales d'effacement et de développement et il a été constaté par plusieurs chercheurs faisant usage de notre procédé d'effacement (82).

L'absence d'information sur le procédé de sensibilisation de ces émulsions et sur les modifications qui ont pu se produire dans leur fabrication (il y a eu un accroissement certain de la sensibilité) rend difficile l'explication de ce phénomène.

Il est probable que la perte de sensibilité observée correspond à une trop forte régression de l'image latente entraînant la destruction plus ou moins complète des centres de sensibilité dont le seuil pour ces émulsions très sensibles peut être assez voisin du seuil de développabilité. Il faudrait alors admettre d'une part que la destruction des centres de sensibilité ne se produit que pour certaines coulées et de plus qu'il ne puisse se reformer de nouveaux germes de sensibilité par simple maturation ainsi que nous l'avions pensé (2).

D'après Mitchell (50) les centres de sensibilité seraient associés à des zones de déformation locale existant aux limites des groupements polyédriques qui constituent les microcristaux de bromure d'argent. Ces déformations, d'après l'auteur, pourraient disparaître

[1] Nous remercions vivement les chercheurs de ce laboratoire pour l'accueil amical qu'ils nous ont toujours réservé.

progressivement par une maturation prolongée et conduire à une perte brutale de la sensibilité. Il reste toutefois difficile à expliquer par ce processus l'existence d'une très étroite zone de complète sensibilité, observée par M. Margin (56) et nous-même, sur les bords des émulsions devenues peu sensibles dans l'ensemble après effacement.

On peut raisonnablement admettre que la régression soit plus complète sur les bords de l'émulsion au contact direct de l'atmosphère saturante qu'à l'intérieur même de l'émulsion, ce qui conduit à supposer que de nouveaux centres de sensibilité (quelle que soit d'ailleurs leur nature) puissent se reconstituer de façon préférentielle sur les bords de l'émulsion. On pourrait alors penser qu'une action prolongée de l'effacement permette une extension de ces centres vers l'intérieur mais nous n'avons pas observé un tel phénomène.

Il serait possible d'après une suggestion de M. Waller (83) d'attribuer la différence de comportement observée sur les émulsions après effacement à une différence de sensibilité, pouvant toujours exister entre deux émulsions de même type faisant partie de bains différents.

Les courbes I et II de la figure 10 représentent respectivement l'accroissement de sensibilité des grains de l'émulsion et la probabilité de formation de voile en fonction de la durée du processus de sensibilisation utilisé pendant la fabrication.

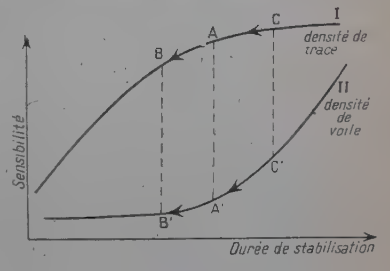


Fig. 2.

En admettant que les conditions optima recherchées par le fabricant en vue d'une bonne visibilité des traces correspondent aux positions A et A′ sur les courbes I et II, on peut imaginer que sous l'action de l'effacement la sensibilité soit ramenée à la valeur inférieure représentée par le point B, insuffisante pour la formation d'une image latente d'électron.

L'utilisation d'une émulsion plus sensible obtenue en prolongeant la durée du processus de sensibilisation (point C sur la courbe I) pourrait alors permettre de conserver après effacement une sensibilité suffisante (semblable à celle de l'émulsion A avant effacement).

Les expériences récentes faites avec des émulsions, correspondant à différentes durées de sensibilisation, spécialement coulées par les

laboratoires Ilford semblent bien être en accord avec une telle hypothèse.

Si ces résultats sont confirmés il serait alors possible d'obtenir des fabricants des émulsions appropriées à l'utilisation de la technique d'effacement. De nouvelles études faites au moyen d'émulsions G_5 spécialement sensibilisées confirment effectivement ces résultats. Nous tenons à remercier tout spécialement M. Valler, directeur scientifique des laboratoires Ilford qui a bien voulu s'intéresser à cette question et nous fournir les diverses émulsions expérimentales.

CHAPITRE II

Technique expérimentale.

La méthode consiste à introduire l'élément radioactif dans l'émulsion et à observer les traces laissées par le passage de la particule α et de l'électron de conversion. L'existence d'un état excité se traduit par l'association des traces α et électron de conversion (fig. 3).



Fig. 3.

Introduction de l'élément radioactif dans l'émulsion. — ***Imprégnation.*** — Nous avons introduit le plus souvent le radio-élément dans l'émulsion par la méthode d'imprégnation.

Principe de la méthode. — Cette méthode consiste à plonger l'émulsion horizontale dans une solution du corps étudié. Au bout d'un temps convenable déterminé d'une part par l'épaisseur de l'émulsion (100 μ et 200 μ) et d'autre part par la solution d'impré-

gnation, la plaque est retirée, lavée rapidement et séchée dans une atmosphère légèrement agitée. Elle est ensuite conservée à humidité et température constantes (humidité environ 30 à 35 p. 100 ; température environ 15° à 18°) pendant la période qui précède son développement.

Précautions a prendre dans l'application de cette méthode. Solution d'imprégnation. — La solution utilisée pour l'imprégnation doit avoir une activité convenable, assurer une bonne pénétration et ne pas diminuer la sensibilité de l'émulsion.

Activité. — L'activité doit être choisie en fonction de la période du corps introduit de manière que le nombre de traces par champ de microscope soit favorable à l'observation et que le nombre de traces formées pendant l'imprégnation et le séchage soit négligeable par rapport au nombre total de traces.

Conservation de la sensibilité. — Il résulte de diverses observations que certaines substances (telles que l'Ur en forte concentration) paraissent désensibiliser l'émulsion (17) (87). L'étude systématique faite par H. Faraggi (36) sur les émulsions non sensibles aux électrons a montré que la nature de l'anion et le *p*H de la solution étaient en réalité les facteurs importants dont dépendait la sensibilité ultérieure de l'émulsion.

Nous avons constaté que ces mêmes facteurs ont un effet encore plus marqué vis-à-vis de la détection des électrons dans l'émulsion G5 ; c'est ainsi que nous n'avons pu observer des traces d'électrons énergiques qu'en opérant à des *p*H compris entre 6 et 8. L'emploi d'une solution acétique à 5 p. 100 (*p*H 2-3) explique la valeur trop faible obtenue pour l'intensité du rayonnement de conversion dans nos premières mesures sur l'Io et le RTh. De plus, l'emploi, avant le développement, d'un bain à un *p*H voisin de celui du révélateur (préconisé par Piccioto (60) ne paraît pas ici compenser l'effet d'une imprégnation à *p*H faible, environ 2 à 3.

Pénétration. — Les atomes de corps lourds utilisés dans notre étude sont facilement hydrolysables aux *p*H neutres, par suite nous avons dû rechercher pour chacun d'eux un complexe soluble à un *p*H voisin de 7. Dans la plupart des cas nous avons obtenu des résultats satisfaisants par l'emploi de citrates, tartrates, oxalates, acétates et carbonates de sodium ou d'ammonium en solutions diluées. Ces mêmes composés ont aussi été utilisés avec succès par certains auteurs (18) (32) (46). Dans le cas du protactinium, qui n'est pratiquement soluble que dans l'acide fluorhydrique, nous avons ajusté le *p*H à une valeur voisine de 6 par addition d'une solution concentrée de fluorure de sodium.

Séchage. — La période de séchage ne doit pas être trop prolongée si l'on veut éviter que l'émulsion ne se détache de son support par suite

d'une perte d'eau trop importante. Il est probable aussi qu'une partie de la glycérine qui sert de plastifiant diffuse dans la solution pendant l'imprégnation.

Stockage. — Les émulsions G5 doivent être soustraites le plus possible au rayonnement cosmique pendant la période qui sépare l'imprégnation du développement. On utilise une protection en plomb et on les place si possible dans un souterrain.

Utilisation d'émulsion liquide. — Dans le cas où l'imprégnation est difficile, on peut faire usage de l'émulsion G5 livrée sous forme de gel par les laboratoires Ilford. Il suffit d'introduire le corps dans l'émulsion liquide au moment de son coulage. Certaines précautions doivent être prises afin de ne pas altérer la sensibilité : en particulier, le *p*H du corps introduit ne doit pas modifier le *p*H de l'émulsion et si le corps est sous forme liquide son volume doit être négligeable par rapport à celui de l'émulsion. Nous avons constaté que les conditions de séchage ont une grande importance sur l'enregistrement ultérieur des électrons. Ce séchage doit s'effectuer (83) lentement dans une enceinte d'assez grandes dimensions à température et humidité constantes. L'air ambiant débarrassé de poussières doit être légèrement agité mais il faut éviter tout courant d'air canalisé sur l'émulsion, enfin le séchage ne doit pas être trop prolongé car il provoquerait le pelliculage de l'émulsion.

Développement. — Son rôle est particulièrement important pour la détection de particules faiblement ionisantes telles que les électrons. Dans ce cas en effet, un certain nombre de grains sont voisins du seuil de sensibilité et peuvent ne pas être révélés à la suite d'un développement insuffisant. De plus, les traces constituées le plus souvent de grains assez espacés ne sont visibles qu'en présence d'un voile peu abondant. Les conditions de développement favorables à une bonne observation dépendent de nombreux facteurs : nature, concentration et *p*H du révélateur, température et durée du développement. De plus, elles peuvent varier pour une même émulsion d'un bain à l'autre et sont fortement influencées par la solution d'imprégnation ; il est par suite nécessaire de les adapter à chaque cas particulier. Il faut remarquer qu'elles sont difficiles à réaliser lorsqu'on doit observer dans une même émulsion des électrons de différentes énergies ; dans ce cas l'observation des électrons très courts est gênée par l'emploi d'un développement assez poussé nécessité pour la détection des électrons plus énergiques.

Après un certain nombre d'essais comparatifs nous avons utilisé un révélateur à base d'amidol (avec ou sans acide borique) et la méthode du développement température (31).

Le tableau I indique la composition du révélateur et la suite des opérations pour une émulsion de 200 μ.

TABLEAU I

Opérations	Bain	Température	Temps
Gonflement. . . .	Eau distillée	t ambiante 5°	40 min
Stade froid. . . .	Révélateur	5°	1 heure
Stade chaud . . .	Sec	5° à t	5 min
	Sec	t	20 à 40 min
	Sec	t à 5°	5 min
Bain d'arrêt . . .	Acide acétique 0,2 p. 100	5° à 15°	40 min
Lavage	Eau courante	15°	40 min
Fixage	Hypo 40 p. 100	15° à 5°	jusqu'à la transparence
Lavage	Eau	15°	24 heures
Bain glycérine . .	1 p. 100	15°	1 heure
Séchage.		t ambiante	

Les précautions habituelles doivent être prises pendant le fixage et le séchage. On peut à la fin du lavage plonger l'émulsion dans une solution de glycérine à 1 p. 100 pendant une heure afin d'éviter le décollement de l'émulsion de son support pendant le séchage.

Composition du révélateur :

Amidol.	3 g	1 litre
Sulfite anhydre de Na . . .	12 g	
Acide borique.	35 g	
Solution KBr (10 p. 100) . .	8 cm³	

Ce révélateur ne doit être préparé qu'au moment de son utilisation.

Méthodes de mesure permettant la détermination des grandeurs caractéristiques de l'état excité. — ***Détermination de l'intensité du rayonnement de conversion.*** — CAS OÙ IL N'EXISTE QU'UN SEUL ÉTAT EXCITÉ OBSERVABLE. — C'est le cas des noyaux pairs-pairs pour lesquels les intensités des niveaux supérieurs sont en général négligeables par rapport à celles du premier état excité.

Il suffit de dénombrer le nombre de traces α avec et sans électrons pour obtenir le nombre Ne d'électrons de conversion par désintégration.

L'erreur commise sur Ne dépend en grande partie du nombre d'électrons parasites et de la densité de voile. Leur présence gêne l'observation et peut conduire à des interprétations erronées sur l'origine et la continuité des traces. De plus, dans le cas d'électrons très mous, il peut y avoir confusion entre ces électrons et les grains

de voile et par ailleurs leur observation est rendue difficile par la présence de la trace α à laquelle ils sont associés. Les erreurs sont par suite plus importantes. Enfin, même en l'absence de fond, les électrons émis dans les directions voisines de la perpendiculaire au plan de l'émulsion sont difficilement détectés.

Dans l'ensemble, on peut considérer que l'erreur commise dans l'évaluation du nombre d'électrons de conversion varie de 2 à 5 p. 100 suivant l'énergie de l'électron et les conditions d'observation. Notons que si le noyau résiduel est émetteur β (Ex. : UX_1), on devra tenir compte de sa contribution dans le dénombrement des électrons.

Cas où il existe plusieurs états excités observables. — *Rayonnements en cascade.* — C'est le cas fréquent des noyaux ayant un nombre impair de nucléons et pour lesquels peuvent exister plusieurs états excités d'intensité comparable. Le dénombrement des électrons ne suffit plus alors à déterminer l'intensité de chacun des états excités, la mesure de leur énergie devient nécessaire. Lorsque les

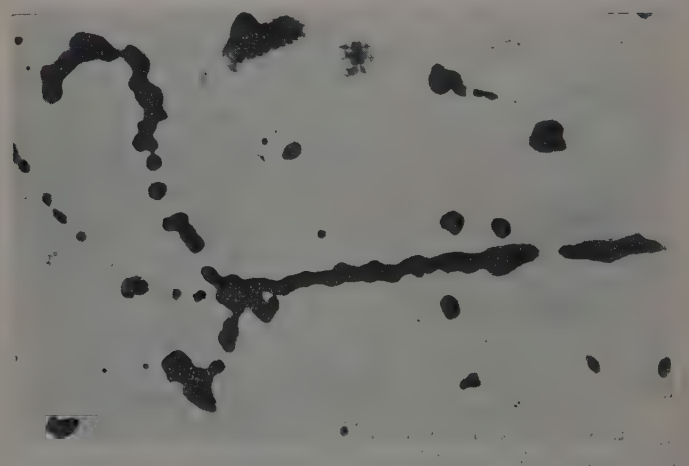


Fig. 4.
Pa_{231} — Trace α et électrons associés.

niveaux ont des énergies voisines il est difficile d'effectuer la séparation des rayonnements de conversion correspondants à cause du chevauchement possible des raies de conversions dans les différentes couches ; on peut alors obtenir seulement un ordre de grandeur des intensités respectives. De plus, le problème se complique souvent par la production de rayonnements en cascade entre les différents niveaux. Si les diverses désexcitations se font par conversion interne on pourra voir plusieurs électrons associés à une même trace α et correspondant à un même niveau excité (fig. 4).

Enfin, il ne faut pas oublier l'existence d'électrons Auger résultant du réarrangement des couches électroniques de l'atome après l'émission de l'électron de conversion et qui peuvent prêter à des confusions.

Energie des états excités. — On déduit l'énergie de l'état excité E de celle de l'électron de conversion E_e par la relation :

$$E = E_e + W_i,$$

W_i = travail d'extraction de l'électron.

Détermination de l'énergie de l'électron d'après son parcours moyen. Relation parcours-énergie. — La détermination de l'énergie de l'électron se fait le plus souvent par la mesure de son parcours moyen dans l'émulsion et l'utilisation d'une courbe parcours-énergie préalablement établie. Cette courbe a été déterminée par Ross et Zajac (89) pour l'émulsion NT4 et pour des électrons d'énergie comprise entre 30 et 250 keV. Les résultats obtenus depuis par un certain nombre d'auteurs pour des électrons d'énergie déterminée ont montré que cette courbe s'appliquait pratiquement aux émulsions G5 dont le pouvoir d'arrêt est voisin. En particulier trois points correspondant aux énergies de 80, 100 et 120 keV déterminées par Bonetti et Tomasini (19) se placent assez bien sur la courbe de Zajac. Cette courbe en échelle logarithmique est très sensiblement une droite (entre 30 et 250 keV) d'équation :

$$\log E_{(\mathrm{keV})} = 0{,}9448 + 0{,}63 \operatorname{Log} R_{(\mathrm{en}\ \mu)}.$$

L'extension de cette courbe a été obtenue par Violet (82) et Blum (20). La détermination des parcours ne peut se faire d'une manière aussi précise que dans le cas des particules lourdes en raison, d'une part, du grand nombre de chocs subis par les électrons ce qui rend leur parcours difficilement mesurable et, d'autre part, des fluctuations sur la longueur de la trajectoire.

Utilisation du parcours projeté. — La détermination du parcours réel des électrons s'obtient en mesurant les projections horizontales et verticales des segments successifs constituant le trajet de l'électron. Ces mesures sont fort longues et comportent d'assez grandes erreurs sur les projections verticales ; de plus, elles nécessitent la connaissance du facteur de « contraction ».

Nous avons opéré différemment. Nous avons mesuré le parcours projeté sur le plan de l'émulsion et nous en avons déduit le parcours réel en utilisant la relation :

$$\frac{\text{parcours moyen projeté}}{\text{parcours moyen réel}} = 0{,}82$$

établie par Tsien (79) à la chambre de Wilson pour des électrons d'énergie comprise entre o et 100 keV.

Nous avons constaté que les valeurs ainsi obtenues sont sensiblement en accord avec celles déduites directement du parcours réel. Il se peut toutefois que ce rapport ne soit pas tout à fait constant dans les divers domaines d'énergie et qu'il soit quelque peu modifié, d'une part, par l'existence d'une corrélation angulaire entre la particule α et l'électron et, d'autre part, par le fait que certains électrons ayant des directions voisines de la perpendiculaire au plan de l'émulsion ne sont pas observés. Un calcul approximatif nous a montré que les erreurs qui pouvaient ainsi être introduites ne modifient pas sensiblement la précision d'ensemble. Nous pensons en définitive que la mesure du parcours projeté, plus simple et plus facile que celle du parcours réel est susceptible de donner pour l'énergie une valeur aussi satisfaisante. Elle a, en outre, l'avantage d'être indépendante du facteur de contraction.

Cependant la distribution des parcours projetés est un peu plus large que celle des parcours réels (environ 20 p. 100, d'après Tsien) et permet une moins bonne séparation de deux raies voisines. Tel est le cas, par exemple, des électrons L et M pour lesquels ΔE est de l'ordre de 15 keV.

Détermination de l'énergie de l'électron par le nombre de grains. — Un deuxième procédé pour déterminer l'énergie de l'électron consiste à dénombrer les grains constituant sa trace. La courbe expérimentale : nombre de grains-énergie a été établie par Ross et Zajac (89) entre 30 et 250 keV. Récemment, Pniewski (61) a étendu les mesures jusqu'à 4 keV ce qui correspond à 1 grain en moyenne. Dans le cas d'électrons ayant une origine commune avec l'α, on ne peut détecter une énergie aussi basse. En effet, d'une part, deux à trois grains au moins sont nécessaires pour éviter la confusion avec les grains de « fond » et, d'autre part, par suite de l'épaisseur de la trajectoire α (0,4 à 1 μ), un ou deux grains de la trajectoire de l'électron peuvent être cachés par celle de l'α. La limite d'observation paraît s'établir aux environs de 10 à 15 keV. Certaines expressions ont été proposées pour relier le nombre de grains constituant une trace à la perte d'énergie (15) (33) (52) (80) ; cependant cette relation n'est pas simple car pour de fortes valeurs de dE/dx la probabilité de développement d'un grain n'est plus proportionnelle à la perte d'énergie par suite des phénomènes de charge d'espace et de recombinaison des ions.

Les fluctuations sur le nombre de grains constituant une trace d'énergie déterminée sont importantes par suite :

1° d'une part, de l'existence d'un seuil de sensibilité et des fluctua-

tions sur la répartition des grains en sensibilité et sur les pertes d'énergies individuelles ;

2° d'autre part, des difficultés rencontrées dans l'évaluation du nombre de grains constituant les agglomérats (33) (42) (43) (55). On peut faciliter le comptage pour les faibles énergies en éliminant la contraction par la glycérine (53) ou même en gonflant l'émulsion (61) mais alors la continuité de la trace pour les électrons plus énergiques est moins bonne et il reste malgré tout un facteur subjectif non négligeable (47).

Comparaison des deux procédés. — Il est difficile de formuler une opinion générale sur les précisions relatives de ces deux procédés car les conditions d'observation jouent un grand rôle. Le développement influe fortement sur la densité des grains et sur leur visibilité (ce qui exige un développement homogène avec un minimum de voile). Les différences de sensibilité dans l'émulsion et le « fading » sont aussi plus importants pour le comptage de grains. Par contre, l'humidité relative et la variation du pouvoir d'arrêt de l'émulsion qui agissent sur le parcours n'ont pas d'influence sur le nombre de grains. On peut dire toutefois que lorsque le phénomène étudié nécessite un fort développement, la mesure des parcours se montre plus favorable, surtout pour les faibles énergies (19) (20) (80) ; c'est la méthode que nous avons été amenée à utiliser dans la plupart des cas.

Il semble bien aussi que le parcours puisse donner des résultats plus comparables en valeur absolue ; mais il peut se faire cependant que dans une plaque déterminée, le nombre de grains (lorsqu'il peut se faire d'une manière assez précise) fournisse un meilleur pouvoir séparateur. Nous l'avons constaté dans le cas du RTh.

Valeur de la méthode. — Les valeurs ainsi obtenues pour l'énergie et l'intensité du rayonnement de conversion sont moins précises que celles fournies par les méthodes de coïncidence ou de spectrographie magnétique (lorsque ces dernières sont possibles). Cependant, associées aux mesures de structure fine et de rayonnement γ, elles donnent pour les coefficients de conversion des valeurs approchées suffisant en général à déterminer la nature et la polarité des rayonnements. De plus, l'observation directe des cascades peut permettre de préciser certains schémas de désintégrations complexes. Enfin, dans certains cas (faibles activités, présence de dérivés), c'est la seule méthode pratiquement utilisable.

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Transition $U_{233} \rightarrow Th_{229}$.

Etude des électrons de conversion. — ***Technique expérimentale.*** — Du thorium a été exposé pendant plusieurs mois à la pile de Châtillon. L'extraction de l'U_{233} a été effectuée par M. Bouissière (22). Après transformation en complexe citrique à pH environ 7, nous avons imprégné 30 minutes des émulsions G5 200 μ que nous avons développées au bout de cinq jours. Cependant, à cause de la faible activité du produit, nous n'avons pu faire les différents essais habituels d'imprégnation et de développement nécessaires pour obtenir les conditions optima d'une bonne observation. Nous avons dû effectuer la majorité des mesures sur une plaque non effacée et assez fortement développée mais présentant un nombre de traces satisfaisant. Les résultats sont les suivants :

Résultats.

Nombre de traces α observées.	7 838
Nombre de traces α associées à un électron. .	729 ± 139
Nombre de traces α associées à deux électrons .	57 ± 12

L'incertitude sur le nombre d'électrons est ici relativement élevée, elle est due en grande partie à la faible énergie de la plupart de ces électrons, qui ne permet pas de les distinguer aisément de phénomènes parasites.

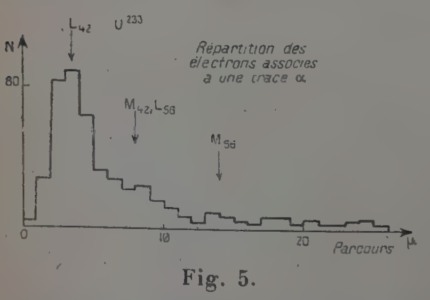


Fig. 5.

Interprétation des résultats. — Cas où un seul électron est associé a une trace α. — La figure 5 donne la répartition du parcours de ces électrons. Elle présente deux maxima vers 4 et 8 μ correspondant à des énergies de l'ordre de 20 ± 5 et 35 ± 5 keV dont la différence énergétique est sensiblement égale à celle des énergies de liaison L et M du thorium. Par suite, ces deux groupes peuvent

s'interpréter comme étant dus à la conversion interne dans les couches L et M + N d'un γ d'environ 40 keV. Ce résultat est compatible avec les observations de Studier (76) et West (84) signalant respectivement des γ d'environ 40 keV. Le rapport de conversion dans les couches L et M + N... ne peut être évalué avec précision, il est de l'ordre de 3 ± 1. Nous avons aussi observé un petit nombre d'électrons plus énergiques, pouvant correspondre à la conversion L et M d'un γ d'environ 90-100 keV.

Cas où deux électrons sont associés a une même trace α. — Nous avons rencontré 57 ± 22 cas dans lesquels deux électrons étaient associés à une même trace α (fig. 6*a* et *b*) ; *a* représente l'ensemble des électrons associés, *b* indique leur répartition en deux groupes constitués l'un (1) de l'électron le plus court, l'autre (2) de l'électron le plus long dans chaque association.

La plupart de ces groupes sont constitués d'électrons très courts (de 1 à 4 μ) et il est assez difficile de préciser si la trace α est associée à un ou plusieurs électrons.

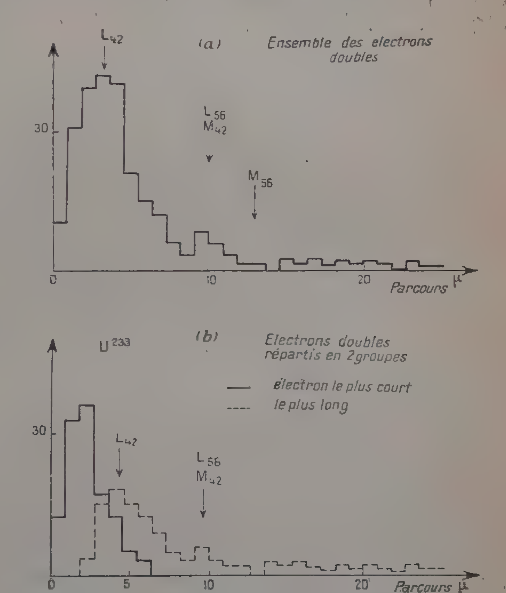


Fig. 6*a* et *b*.

L'ensemble de nos résultats sur les électrons de conversion sont en accord avec ceux de Bisgard (18) et Dunlavey (32) obtenus indépendamment par la même méthode.

Résultats obtenus par d'autres méthodes. — De nombreux travaux ont été effectués pour déterminer l'énergie et l'intensité des photons X et γ. Diverses méthodes ont été utilisées. Les résultats les plus précis dans le domaine d'énergie s'étendant de 0 à 100 keV paraissent être ceux de West obtenus avec un compteur proportionnel.

Asaro (9) disposant de fortes sources (14 μg) et utilisant un spectrographe à grand pouvoir séparateur a observé 3 raies de structure

fine : α_0, α_{42}, α_{96} d'intensité respective 83 p. 100, 15 p. 100 et 2 p. 100. Des coïncidences α-γ et α-e^- ont été mises en évidence par Prohaska (62).

Interprétation des résultats expérimentaux. — L'ensemble des résultats peut se représenter par le schéma de la figure 7.

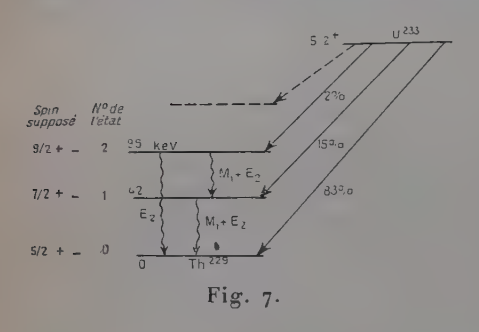


Fig. 7.

Niveau de 96 keV. — La désexcitation peut se faire soit directement soit par la cascade 96 keV→42 keV→0. Les divers résultats sur l'énergie et l'intensité d'un rayonnement γ correspondant à la transition directe ne sont pas très concordants : on peut déduire des travaux de Studier et Martin (56) que l'intensité de ce rayonnement est de (4 à 8).10^{-3} photon par désintégration alors que d'après West elle serait inférieure à 2.10^{-5}.

Par ailleurs en tenant compte des résultats de Prohaska sur les électrons de conversion on peut en déduire une valeur du coefficient de conversion voisine de 4.

Studier évalue ce même rapport à *8*, ce qui donnerait pour N_e la valeur de *6,4 × 10⁻² par* α, environ dix fois plus élevée que celle de Prohaska et en désaccord avec l'ensemble des résultats obtenus au moyen des plaques. Le nombre d'électrons observés par cette dernière méthode, correspondant à la conversion d'un γ d'environ 90-100 keV, varie de $0,5.10^{-3}$ à 4.10^{-3} par trace α, suivant les auteurs, soit $N_e = (2,2 \pm 1,7).10^{-3}$ par désintégration. Cependant, nous pensons que 4.10^{-3} serait vraiment une limite *supérieure*. En prenant pour N_γ la valeur admise ci-dessus nous pouvons obtenir une limite inférieure du coefficient de conversion :

$$\alpha_t = \frac{(2,2 \pm 1,7).10^{-3}}{(2.10^{-5})} \qquad \text{ou} \qquad \alpha_t > 110 \pm 80,$$

soit α_t *très probablement supérieur à 30*, ce qui donne $20 < \alpha_L < 150$ (en prenant pour L/M la valeur probable 3 ± 1) soit : α_L *très probablement supérieur à 20.*

Les valeurs théoriques de α_L déduites des courbes de Gellmann (39) pour un rayonnement de 96 keV sont respectivement de 0,5 ; 8 et 30 pour des rayonnements E(1), M(1) et E(2).

Les diverses valeurs expérimentales obtenues sont toutes supérieures à 1 et permettent d'exclure pour le rayonnement de 96 keV la

probabilité d'un E(1). Les résultats de Prohaska et de Studier sont en accord avec un M(1). Toutefois, nous avons vu que ces résultats peuvent être entachés de fortes erreurs, en particulier les valeurs de N_γ sont certainement beaucoup trop élevées. Elles conduisent par suite à des valeurs trop faibles du coefficient de conversion. La valeur $\alpha_L > 20$ nous paraît plus conforme à la réalité et permet de penser que le rayonnement de 96 keV pourrait être un E(2).

L'observation par West des deux photons γ de 53,6 et 42,8 keV met en évidence la possibilité d'une cascade 96 keV → 42 keV → 0. Celle-ci est confirmée par la présence d'électrons doubles associés à une même trace α.

D'après West on a $N_{\gamma_{56}} = 1.10^{-4}$ par α. Nous avons observé 57 ± 22 groupes de deux électrons associés sur lesquels 21 ± 6 peuvent correspondre aux conversions respectives des deux γ, dans les couches L et M. Cependant, il ne nous a pas été possible de séparer complètement l'association $L_{43}L_{56}$ de l'association L_{43}-électron Auger. Il en résulte une certaine incertitude sur le nombre de cascades que nous estimons à $(3 \pm 1).10^{-3}$ par α. Ce nombre, d'après Bisgard, est de 1.10^{-3}, c'est-à-dire du même ordre de grandeur.

Le coefficient total de conversion est donc :

$$\alpha_{t_{56}} = \frac{N_e}{N_\gamma} = \frac{(3 \pm 1).10^{-3}}{1.10^{4}} = 30 \pm 10$$

ce qui donne pour α_L une valeur de l'ordre de 22 ± 5 si on prend $2 < L/M < 4$. Les valeurs théoriques de α_L pour un rayonnement de 56 keV sont 0,6, 30 et 220 pour des rayonnements E(1), M(1) et E(2). L'ordre de grandeur que nous avons adopté pour N_e conduit à admettre un rayonnement M(1) ou un mélange M(1) + E(2).

Niveau de 42 keV. — Le nombre d'états excités du niveau de 42 keV par émission α est environ 15×10^{-2} par désintégration. Il peut s'y ajouter de 1 à 2 p. 100 d'états excités provenant du niveau de 96 keV, soit au total $N_t = (16 \pm 1).10^{-2}$ par α.

Le nombre de photons γ de 43 keV est, d'après West, $N_\gamma = 5 \times 10^{-4}$ par désintégration α.

Prohaska observe $6,2.10^{-3}$ coïncidences α-électrons de 36 keV. Ces électrons peuvent représenter soit les électrons L du γ de 56 keV, soit les électrons M du γ de 43 keV. Par suite de la faible intensité des cascades 56 → 43 keV nous pouvons admettre qu'ils correspondent presque complètement aux électrons M du γ de 43 dont l'intensité serait ainsi de l'ordre de 6.10^{-3}. Prohaska observe également des coïncidences entre α et électrons d'environ 21 keV ; ces derniers représentant à la fois les électrons L du γ de 42 keV et les électrons Auger L qu'il ne peut séparer.

Le nombre d'électrons N_e d'après Prohaska est donc $(2 \pm 0{,}5).10^{-2}$ par désintégration en prenant $2 < \frac{L}{M} < 4$.

D'après les résultats obtenus par la méthode photographique N_e est de l'ordre de $(9 \pm 3).10^{-2}$, ce qui donne $N_{e_L} = (6 \pm 3).10^{-2}$, par suite $\alpha_L = 120 \pm 60$.

Les valeurs théoriques α_L pour un γ de 42 keV sont : 0,9, $\simeq 50$ et $\simeq 600$ pour des rayonnements E(1), M(1) et E(2).

Par suite, ce rayonnement de 42 keV serait aussi : soit M(1), soit un mélange M(1) + E(2).

Remarquons que l'on peut aussi déduire le coefficient de conversion de la relation :

$$\alpha_t = \frac{N_t - N_\gamma}{N\gamma} \quad \text{soit} \quad \frac{(16 \pm 1).10^{-2} - 5 \times 10^{-4}}{5.10^{-4}} = 320 \pm 20.$$

Cette valeur est un peu plus forte que celle déduite des électrons de conversion, elle s'explique par la difficulté d'observations d'électrons aussi mous et ne change d'ailleurs pas l'ordre de grandeur.

L'intensité des photons L est, d'après West, de $(4 \pm 1).10^{-2}$ par désintégration. On peut admettre que ces photons L sont dus presque entièrement au γ de 42 keV car nous avons vu que le nombre d'électrons provenant des γ de 92 keV et 56 keV sont très faibles. De plus, s'il existait un rayonnement énergique intense, on aurait observé les photons K (le rendement de fluorescence K étant très élevé pour ces noyaux lourds [environ 0,94]).

Nous avons $W_L = \frac{NX_L}{N_{c_L}}$ ou $N_{e_L} = \frac{NX_L}{W_L} = (4 \pm 1).10^{-2}$ et N_{e_L} environ $(8 \pm 2).10^{-2}$ où $\alpha_L = \frac{(8 \pm 2).10^{-2}}{(4 \pm 1).10^{-4}} = 225 \pm 105$ en accord avec les valeurs précédentes.

Rayonnements d'énergie supérieure à 96 keV. — Studier a observé un rayonnement γ de 310 keV d'intensité 10^{-3} par désintégration et dont le coefficient de conversion serait égal à 3.

Prohaska trouve un rayonnement de 360 keV d'intensité $1{,}9.10^{-3}$ photons par désintégration. Le nombre d'électrons de conversion par α serait dans ces conditions de quelques 10^{-3}. Nous n'avons observé aucun électron correspondant à un tel rayonnement, ce qui conduit à une limite supérieure pour les électrons de conversion de $1{,}5 \times 10^{-4}$ par α. Cependant, ces électrons de conversion, ayant une énergie supérieure à 250 keV, peuvent facilement échapper à l'observation.

Schéma de désintégration. — A partir des données précédentes on peut établir le schéma (fig. 7) qui représente l'ensemble des résul-

tats I_0, I_1, I_2 étant les spins des différents états. Le fait que la transition directe du niveau de 96 keV à l'état fondamental soit un E(2) alors que les transitions $I_2 \rightarrow I_1$ et $I_1 \rightarrow I_0$ sont vraisemblablement des M(1) ou M(1) + E(2), permet de penser que $I_2 - I_0 = 2$ et suggère que ces niveaux sont des niveaux de rotation (Bohr et Mottelson (23)). Il est plausible de supposer que le spin de Th_{229} est le même que celui de U_{235}, soit 5/2, étant donné que ce sont les couches $i_{11/2}$ et $d_{5/2}$ qui se remplissent. L'énergie de liaison d'une paire de neutrons sur la couche $i_{11/2}$, étant probablement plus grande que celle de deux neutrons sur la couche $d_{5/2}$, rend vraisemblable le fait que les quatre neutrons ajoutés au Th_{229} se placent sur la sous-couche $i_{11/2}$. Bohr et Mottelson proposent la formule :

$$E_i = \frac{h^2}{2J}[I_i(I_i + 1) - I_0(I_0 + 1)]$$

pour l'énergie du $i^{\text{ème}}$ état de rotation, avec $I_1 = I_0 + 1 = I_2 = I_0 + 2$ et même parité que I_0.

Si nous l'appliquons aux deux premiers états excités du Th_{229} nous avons :

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{7/2 \times 9/2 - 5/2 \times 7/2}{9/2 \times 11/2 - 5/2 \times 7/2} = \frac{7}{16}$$

alors que l'on a expérimentalement $\frac{E_1}{E_2} = \frac{42}{96} = \frac{7}{16}$.

Il semble donc que ces niveaux puissent être des niveaux de rotation, les spins de l'état fondamental de Th_{229} et des premiers états excités étant respectivement $\frac{5}{2}$, $\frac{7}{2}$ et $\frac{9}{2}$ et de même parité.

CHAPITRE II

Transition plutonium 239 → uranium 235.

Premières études sur le plutonium 239. — Les premiers travaux de Ghiorso (40) et Sullivan (77) avaient mis en évidence un rayonnement γ de faible intensité accompagnant l'émission α. Rosenblum et al. (62), étudiant la structure fine α, observaient deux fortes raies α_0 et α_1 dont la différence énergétique, de l'ordre de 50 keV, était en accord avec le γ de 50 keV observé antérieurement par Ghiorso. Leurs intensités respectives étaient de l'ordre de 70 p. 100 et 30 p. 100 du nombre total de désintégrations. De plus, l'existence de quelques raies moins énergiques et de très faible intensité n'était pas exclue.

Etude du rayonnement de conversion. — ***Technique expérimentale.*** — La technique des plaques photographiques nécessitant une faible quantité de radio-élément se montrait favorable pour l'étude de ce corps. Nous pûmes obtenir, grâce à l'obligeance de Mme Joliot-Curie et de M. Goldschmidt, la quantité de Pu suffisante pour entreprendre en collaboration avec J. Teillac (5) l'étude du rayonnement de conversion.

Les meilleurs résultats du point de vue pénétration et sensibilité ont été obtenus à partir d'une solution acétique fournie par M. Goldschmidt et que nous avons ramenée à un *p*H voisin de 7 par addition de carbonate de sodium.

Résultats. — L'observation de 5 782 trajectoires α donne les résultats suivants :

Cas où un seul électron est associé a une trajectoire α. — Dans le cas où un seul électron a une origine commune avec celui de la particule α, nous obtenons la répartition suivante :

$(12 \pm 1{,}3).10^{-2}$ électrons par désintégration α, ont un parcours compris entre 1 à 2 μ et 16 μ ;

$(2{,}5 \pm 1).10^{-2}$ électrons par désintégration, se présentent sous la forme d'un amas plus ou moins gros situé à l'origine de la trajectoire α, et constitué de 1 à 3 ou 4 grains ; il n'a pas toujours été possible de résoudre cet amas en grains individuels par suite du développement assez poussé des plaques. Le parcours de ces électrons est inférieur ou de l'ordre de grandeur de 1 à 2 μ (la grosseur d'un grain développé peut varier de 0,4 à 0,8 μ) ;

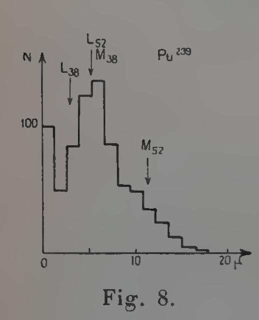


Fig. 8.

(1 à 2).10^{-3} par désintégration ont un parcours correspondant à une énergie d'environ 100 keV.

Enfin, deux électrons d'énergie $>$ 100 keV ne se terminent pas dans l'émulsion.

L'incertitude sur le nombre d'électrons est due, comme dans le cas de l'uranium 233, aux difficultés d'observations d'électrons très courts.

La figure 8 indique la répartition du parcours de ces électrons. Elle comprend un maximum net correspondant à une énergie de 30 ± 5 keV. Du côté des grandes énergies, la courbe se prolonge jusque vers 50 keV tandis qu'aux très faibles énergies, inférieures à 15 keV, paraît s'amorcer un deuxième maximum qui ne peut être résolu complètement puisqu'il correspond à l'extrême limite de détection possible par les émulsions utilisées.

CAS OÙ DEUX ÉLECTRONS SONT ASSOCIÉS A UNE MÊME TRAJECTOIRE α. — Nous avons observé (72 ± 24) groupes de deux électrons, soit $(1,3 \pm 0,4).10^{-2}$ par désintégration α.

Les graphiques de la figure 9 représentent la répartition du parcours de ces électrons.

a) La figure 9(*a*) correspond à l'ensemble des deux électrons ; on y remarque une forte prédominance d'électrons très courts déjà observés dans le cas d'un seul électron. Un deuxième maximum, d'intensité plus faible, peut correspondre à des électrons d'environ 30 ± 5 keV. Si l'on compare cette courbe à celle des électrons individuels, on voit que les maxima correspondent aux mêmes énergies mais ont des intensités relatives différentes. De plus, l'étalement du côté des énergies plus élevées, jusque vers 50 keV, n'existe pas dans les électrons associés.

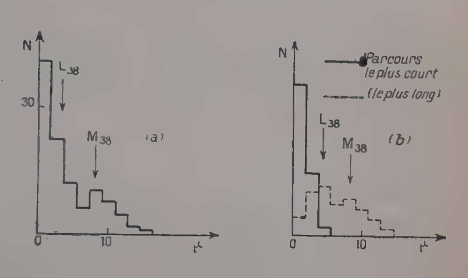


Fig. 9*a* et *b*.

b) La figure 9(*b*) représente ce que l'on obtient si l'on sépare les deux électrons de chaque groupe en mettant dans 1 l'électron le plus court et dans 2 l'électron le plus long. Cette séparation nous montre qu'un électron très court, environ 1 à 3 μ est associé avec des électrons pouvant correspondre approximativement à deux raies de 4 et 6 μ, soit environ 20 et 30 keV.

Les observations récentes de Dunlavey (32) utilisant aussi les émulsions nucléaires confirment les résultats que nous avons obtenus lors de cette étude.

Résultats obtenus par d'autres méthodes. — ***Rayonnements X et γ. Rayonnement de conversion.*** — Les intensités absolues de ces rayonnements ont été déterminées par West (84) dans le domaine de 0 à 120 keV. Par ailleurs, quelques coïncidences α-γ et α-électrons de conversion étaient enregistrées par Prohaska (6). Enfin, Freedman (37), utilisant du Pu_{239} isotopiquement pur, a observé par spectrographie β quatre raies d'électrons entre 20 et 60 keV.

Structure fine. — Une nouvelle étude de structure fine a été entreprise par Asaro (9) (12). Il obtient trois raies α_0, α_{13}, α_{51} d'intensité respective 69 p. 100, 20 p. 100 et 11 p. 100 du nombre de désintégrations.

Interprétation des résultats expérimentaux. — A partir des données de structure fine on peut déduire le schéma suivant (fig. 10) qui met en évidence pour l'uranium 235 deux états excités de faible énergie, 13 et 52 keV. Ce schéma est en accord avec l'énergie et l'intensité des rayonnements correspondants observés pour les photons L et γ et les électrons de conversion.

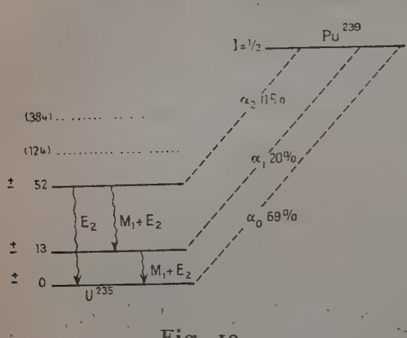


Fig. 10.

Niveau de 51 keV. — Rayonnements X et γ. — Le nombre d'états excités de ce niveau par émission α est égal à 11.10^{-2} par désintégration. L'existence, confirmée, par plusieurs auteurs, des *rayonnements* γ de *52* keV et *39* keV montre que la désexcitation de ce niveau se fait partiellement par émission γ, soit jusqu'au niveau α_0, soit jusqu'au niveau α_1. Les intensités absolues de ces rayonnements sont évaluées par West respectivement à 2.10^{-5} et 7.10^{-5} photons par désintégration et sont en accord avec les intensités relatives données par Freedman. Le nombre de photons L mesuré par West est de $(4 \pm 1).10^{-2}$ par désintégration, il est compatible avec l'évaluation approximative d'Harvey (44).

Electrons de conversion. — La répartition que nous avons obtenue (fig. 8) pour les électrons (dans le cas où un seul électron a une origine commune avec la trajectoire α) montre l'existence certaine d'un rayonnement γ d'environ 50 keV et celle très probable d'un rayonnement γ d'environ 38 keV. En effet, nous observons une très forte proportion d'électrons de 30-35 keV formant un maximum assez élargi et pouvant correspondre à la conversion M + N... du γ de 38 keV. L'étalement important de la courbe du côté des grandes énergies jusque vers 40-50 keV représente bien la conversion du γ de 50 keV dans les couches extérieures tandis que celui vers les faibles énergies correspond probablement à la conversion L du γ vers 38 keV. Cependant, par suite de la difficulté d'observation d'électrons aussi courts que 2 à 3 μ et aussi de la coïncidence en énergie des électrons M du γ 38 keV et L du γ 52 keV, il n'est guère possible de connaître la contribution relative de ces deux rayonnements.

Freedman (37) interprète les quatre raies obtenues au spectrographe pour le Pu_{239} comme étant les conversions dans les couches L_I, L_{III}, M_I, M_{IV} d'un rayonnement γ d'environ 52 keV. Toutefois les raies L peuvent s'interpréter de façon quelque peu différente :

1° La raie de 31,4 keV attribuée à la conversion dans la couche L_I d'un γ de 53,3 keV paraît être plus en accord avec une raie L_{II}. En effet, celle-ci donnerait pour l'énergie du γ une valeur plus proche de celles déduites des autres raies. De plus, les intensités relatives théoriques des raies L_I, L_{II}, L_{III}, pour des rayonnements E(1), E(2), M(1) d'environ 50 keV, étant :

	L_I	L_{II}	L_{III}
E(1)	env. 1	env. 1	env. 1
E(2)	0	50	50
M(1)	92	5	3

l'observation d'une raie L_{III} implique l'existence d'une raie L_{II} au moins aussi intense. Il paraît donc assez probable que cette raie de 31,4 keV puisse représenter une raie L_{II} ou, à la rigueur, un mélange de L_I et L_{II}.

2° Les deux raies de 31,4 et 35,3 keV (interprétées comme des raies L du γ de 52) peuvent aussi représenter un mélange des raies L du γ de 52 et des raies M du γ de 39, ainsi que le laissent supposer les énergies très voisines de ces raies. Les raies L correspondantes du γ de 39 auraient une énergie de 17 à 22 keV et il est difficile de savoir si elles pouvaient être observées par Freedman. Les diverses données expérimentales ne permettent donc pas d'attribuer un pourcentage déterminé d'électrons à chacun des deux rayonnements de 52 et 39 keV. Il est probable que dans ce domaine d'énergie ils soient tous deux très fortement convertis (une nouvelle étude au spectro β serait nécessaire).

Pour un rayonnement de nature et de polarité déterminées, les courbes de Gellmann (39) permettent de déterminer l'ordre de grandeur de α_L d'où l'on déduit $N_{e_L} = \alpha_L \times N_\gamma$ et $N_{X_L} = W_L \times N_{e_L}$ [W_L le rendement de fluorescence de l'ordre de 0,5 pour les noyaux lourds].

Le tableau II donne les résultats de ces calculs pour des rayonnements E(1), E(2) et M(1). D'après ce tableau nous voyons que l'hypothèse de deux rayonnements E(2) ou M(1) + E(2) donne pour le nombre total de photons L la valeur la plus conforme à l'expérience. Par contre, l'hypothèse de deux rayonnements E(1) est tout à fait exclue et celle de deux rayonnements M(1) paraît peu probable.

En supposant que ces deux rayonnements soient des E(2) on peut en déduire :

1° $$N_{e_{L39}} + N_{e_{L52}} = 4{,}8.10^{-2}.$$

Par suite le nombre total d'électrons de conversion correspondant à ces deux γ aurait une valeur de $(8{,}5 \pm 1{,}5).10^{-2}$ en prenant $1 < \frac{L}{M} < 3$. Cette valeur correspond approximativement au nombre d'électrons observés qui est $(12 \pm 1{,}5).10^{-2}$.

2° Le rapport du nombre total de transitions directes au nombre total de cascades serait :

$$\frac{N_{t_{39}}}{N_{t_{52}}} = \frac{N_{\gamma_{39}} + N_{e_{39}}}{N_{\gamma_{52}} + N_{e_{52}}} = \frac{N_{\gamma_{39}}}{N_{\gamma_{52}}} \cdot \frac{1 + \alpha_{t_{39}}}{1 + \alpha_{t_{52}}}.$$

D'après les mesures de West, on a :

$$\frac{N_{\gamma_{39}}}{N_{\gamma_{52}}} = \frac{2 \times 10^{-5}}{7 \times 10^{-5}} = \frac{2}{7} = 0{,}28. \qquad (1)$$

Tableau II

E_γ en keV	39	52	
N_γ par α	2×10^{-5}	7.10^{-5}	
$\alpha_L = \frac{N_{e_L}}{N_\gamma}$ E(1)	env. 1	env. 0,7	
M(1)	env. 80	env. 45	
E(2)	env. 1 000	env. 350	
N_{e_L} par α E(1)	2×10^{-5}	$4{,}9.10^{-5}$	total env. 7×10^{-5}
M(1)	$0{,}16.10^{-2}$	env. $0{,}3.10^{-2}$	total env. $0{,}5 \times 10^{-2}$
E(2)	2.10^{-2}	$2{,}5.10^{-2}$	total $= 4{,}5.10^{-2}$
NX_L par α E(1)	1.10^{-5}	$2{,}3.10^{-5}$	total $= 3{,}3.10^{-5}$
M(1)	$0{,}6.10^{-3}$	$0{,}15.10^{-2}$	total $= 0{,}2\ 10^{-2}$
E(2)	1.10^{-2}	$1{,}4.10^{-2}$	total $= 2{,}4 \times 10^{-2}$
NX_L expérimental $= (4 \pm 1).10^{-2}$.			

On peut noter que si l'on essaie d'évaluer le rapport des probabilités des transitions γ_{39} et γ_{52} par la formule de Weisskopf (85) (dans le cas de deux rayonnements E(2)) on obtient la valeur $\frac{1}{5} = 0{,}25$ qui est voisine de la valeur expérimentale 0,28.

Les coefficients de conversion étant élevés on a sensiblement :

$$\frac{1 + \alpha_{t_{39}}}{1 + \alpha_{t_{52}}} = \frac{\alpha_{t_{39}}}{\alpha_{t_{52}}} = \frac{\alpha_{L39}}{\alpha_{L52}} = \text{environ } \frac{1\ 000}{350} = \text{environ } 3.$$

Par suite :

$$\frac{N_{t_{39}}}{N_{t_{52}}} = \frac{2}{7} \times 3 = \text{environ } \frac{6}{7}. \qquad (2)$$

La transition directe serait ainsi légèrement plus probable que la transition par cascades.

Cependant, il faut bien remarquer que l'on doit extrapoler les résultats de Gellman pour obtenir α_{138}, et par suite les valeurs obtenues ne sont qu'approximatives.

3° L'intensité des rayonnements γ étant négligeable par rapport à celle du rayonnement électronique, on a sensiblement :

$$\frac{N_{e_{38}}}{N_{e_{52}}} = \frac{N_{t_{38}}}{N_{t_{52}}} = \frac{6}{7}\,.$$

Par suite, le nombre d'électrons de conversion serait sensiblement le même pour les deux γ. Les électrons provenant de la conversion du γ de 38 keV doivent être en coïncidence avec ceux provenant de la conversion du γ de 13 keV. Cependant, à cause de leur faible énergie, un petit nombre seulement de ces derniers électrons peuvent être détectés par la plaque photographique ; ceci explique que nous ayons observé de nombreux cas où un seul électron (correspondant à la conversion du γ de 38 keV) est associé à la trajectoire α. Les électrons doubles observés peuvent correspondre au moins en partie à la cascade 38 → 13 keV dans le cas où l'électron de conversion du γ de 13 keV est visible.

4° Le nombre total de désexcitations du niveau de 52 keV est :

par émission γ : $N_{\gamma_{39}} + N_{\gamma_{52}} = 2.10^{-5} + 7 \times 10^{-5} = 9.10^{-5}$

par conversion :
- N_e expérimental $= 12 \pm 1{,}3.10^{-2}$
- N_e théorique [pour 2E(2) environ $(8{,}5 \pm 1{,}5).10^{-2}$]
  [pour 2M(1) environ $0{,}5.10^{-2}$]

d'où $(N_\gamma + N_e)$ total expérimental est de l'ordre de $(12 \pm 1{,}3).10^{-2}$, en accord avec les résultats de structure fine qui donnent environ 11 p. 100 d'états excités pour ce niveau.

L'ensemble des résultats expérimentaux permet donc de penser qu'il n'est pas déraisonnable d'attribuer aux deux rayonnements de 39 keV et 52 keV, ou tout au moins à l'un des deux, la nature de quadruple électrique. Les deux rayonnements ne peuvent être en tous cas tous deux des M(1). On ne peut évidemment exclure la possibilité d'un mélange de rayonnement E(2) et M(1), mais il semble bien que dans ce cas la proportion de rayonnement E(2) soit importante. De toute façon les trois niveaux α_{52}, α_{13} et α_0 doivent avoir la même parité, par suite la transition 13-0 ne pourrait être qu'un M(1) ou un E(2) ou un mélange M(1) + E(2).

Niveau de 13 keV. — Le nombre d'états excités de ce niveau est : à la suite de l'émission α environ 20 p. 100, à la suite de cascades environ 5 p. 100, soit environ 25 p. 100 des intégrations.

Le rayonnement γ émis par la transition 13 → 0 doit être peu intense. En effet, West, étudiant le rayonnement de fluorescence L,

observe les raies L_α, L_β, L_γ, dont les énergies et les intensités sont les suivantes :

	L_α	L_β	L_γ
E keV.	13,2	17,0	10,4
Intensité relative . .	1	1,4	0,3
Intensité absolue par α.	$1{,}4 . 10^{-2}$	$2 . 10^{-2}$	$0{,}4 . 10^{-2}$

Par suite le rayonnement γ de 13 keV est confondu avec la raie L_α. Or, l'intensité de la raie L_α ne paraît pas anormalement élevée par rapport à celles des autres raies si l'on en juge par les rapports expérimentaux connus dans quelques cas particuliers tels que :

			L_α	L_β	L_γ
Cm_{242}	42 keV	E(2)	1	1,3	0,3
U_{233}	42 keV		1	1,8	0,3
RaD. . . .	47 keV	M(1)	1	1,5	0,3

De plus, l'intensité absolue de cette raie est seulement $(1{,}4 \pm 0{,}3).10^{-2}$ alors que le nombre d'états excités est de 25.10^{-2}. Le rayonnement γ de 13 keV doit donc être très converti, ce qui est tout à fait en accord avec la possibilité d'un rayonnement E(2) ou M(1) ou M1 + E2, conformément aux règles de parité envisagées précédemment.

Les électrons de conversion correspondant à ce γ ont des énergies respectivement égales à 7-8 keV (électrons M) et 12 keV (électrons N...). Par suite de leur faible énergie ces électrons sont difficiles à détecter dans l'émulsion photographique. D'après Pniewski (61) les traces d'électrons de 7 keV sont constituées en moyenne de 1,5 à 2 grains ; ils ne sont donc pas observables (à de très rares exceptions près). Il se peut, par contre, que l'on puisse, dans les cas les plus favorables, repérer quelques électrons M d'environ 12 keV dont la trace comporte en moyenne 3 grains.

Dans environ 20 p. 100 des désintégrations le niveau de 13 keV est excité directement par émission α ; dans ce cas un seul électron de conversion est associé à une trajectoire α. Nous avons observé en effet (fig. 20) de nombreux électrons dont le parcours est inférieur à 2 μ et qui peuvent bien représenter la conversion du γ de 13 keV dans les couches les plus extérieures... Environ 5 p. 100 d'états excités de ce niveau de 13 keV proviennent de la cascade 52 → 13. Le retour à l'état fondamental se traduirait dans l'émulsion photographique par deux électrons en coïncidence avec une même trajectoire α. L'un des électrons étant très court, ∼ 2 μ, l'autre correspondant à la conversion L

et M du γ de 39 keV. Nous avons observé $(1,3 \pm 0,4).10^{-2}$ coïncidences α-2 électrons par désintégration. La répartition de ces électrons en deux groupes formés l'un de l'électron le plus court, l'autre de l'électron le plus long (fig. 9*a* et *b*, etc.) montre bien qu'on peut les interpréter au moins en partie comme des cascades L, M (39 keV → N... 13 keV). Il faut noter que certains groupes correspondent aussi à l'association $L_{39\,keV}$ + Auger L correspondant ; cependant, la répartition des électrons du deuxième groupe, montrant bien, d'une part, l'existence d'électrons M du γ de 38 keV et, d'autre part, l'absence d'électrons correspondant à la conversion du γ de 52 keV, paraît bien confirmer l'interprétation précédente.

Rayonnement d'énergie supérieur à 52 keV. — Freedman observe au compteur à scintillation des photons γ de 39 ; 53, 100, 124 et 384 keV avec des intensités respectives de 0,4 ; 1 ; 4 ; 1,1 ; 0,5 et 0,3. Si on calcule les intensités absolues de ces rayonnements en prenant pour l'intensité du γ de 39 keV la valeur 2.10^{-5} photons γ par désintégration, donnée par West, on obtient :

$E\gamma$ keV	100	124	384
Intensité par α. . .	$5,5.10^{-5}$	$2,5.10^{-5}$	$1,5.10^{-5}$

West observe également un faible rayonnement à 101 et 115 keV qu'il interprète comme un rayonnement de fluorescence K. Son intensité est de l'ordre de 2.10^{-5} photons K par désintégration, en accord avec l'intensité de $(5.5).10^{-5}$ photons γ donnée par Freedman pour le γ de 100 keV, ce qui peut faire penser qu'il s'agit des mêmes rayonnements. En faisant l'hypothèse de West on peut calculer le nombre de photons K qui résulterait de la conversion des γ de 124 et 384 keV dans le cas où ces rayonnements seraient soit des E(1), soit des M(1), soit des E(2). On peut obtenir une valeur approximative des coefficients de conversion α_K en utilisant les calculs de Rose (69) pour le γ de 384 keV et les valeurs limites données par Reitz (73) pour le γ de 124 keV. Ces valeurs permettent d'en déduire le nombre d'électrons K $N_{e_K} = \alpha_K N_\gamma$ et le nombre de photons L : $N_{X_L} = W_K . N_{e_K}$ ($W_K \simeq 0,94$).

Le tableau III résume les résultats obtenus.

On voit que le nombre de photons K observés, soit 2.10^{-5} d'après West ou $5,5.10^{-5}$ d'après Freedman, est incompatible avec l'hypothèse d'un rayonnement M(1) pur pour le γ de 124 keV, celui-ci donnant une intensité en photons environ 10 fois trop élevée. La combinaison la plus favorable paraît être : E(1) ou E(2) pour γ_{124} et M(1) pour γ_{384}.

On peut évaluer approximativement le nombre d'états excités des niveaux éventuels de 124 keV et 384 keV pour les divers rayonne-

ments possibles. Le tableau montre qu'il est au plus de l'ordre de 10^{-3} par désintégration, par suite il n'est pas en contradiction avec les limites de structure fine données par Asaro qui sont de 1 à 3.10^{-3}.

TABLEAU III

$E\gamma$ en keV		124	384	100
N_γ par désintégration. . . .		$2,5.10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-5}$	$5,5 \times 10^{-5}$
α_K calculé	E(1) . . . M(1) . . . E(2) . . .	0,22 12 env. 0,4	0,03 env. 1 0,05	
Ne_K calculé	E(1) . . . M(1) . . . E(2) . . .	$0,55.10^{-5}$ 3×10^{-5} 1.10^{-5}	env. $0,05.10^{-5}$ env. $1,5 \times 10^{-5}$ env. $0,07.10^{-5}$	
NX_K calculé	E(1) . . . M(1) . . . E(2) . . .	$0,3.10^{-5}$ 28.10^{-5} $0,9.10^{-5}$ $\sim 1.10^{-4}$	env. $0,04.10^{-5}$ env. $1,5\ 10^{-5}$ env. $0,06.10^{-5}$	
$\alpha_t = \alpha_K + \alpha_L + \alpha_M$	E(1) . . . M(1) . . . E(2) . . .	$\sim 0,2$ 10 à 20 10 à 20	$\sim 0,3$ 1 à 2 0,1 à 0,2	
$N_t = N_\gamma(1 + \alpha_t)$	E(1) . . . M(1) . . . E(2) . . .	$\sim 3.10^{-5}$ $\sim (0,3).10^{-3}$ $\sim (0,3).10^{-3}$	$\sim (1,5).10^{-5}$ $\sim 3.10^{-5}$ $\sim (1,5)\ 10^{-5}$	
$N_{e_L} = N_\gamma \alpha_L$	E(1) . . . M(1) . . . E(2) . . .	$0,1.10^{-5}$ 7.10^{-5} $0,3.10^{-3}$	$< 10^{-5}$ $\sim 2\ 10^{-5}$ $\sim 0,2.10^{-5}$	

NX_K expérimental = env. $2,5 \times 10^{-5}$.

Le nombre d'électrons provenant de la conversion du γ de 124 keV serait $N_{e_K} \sim 10^{-5}$, $N_{e_L} = 0,1.10^{-5}$ (E_1) ; $0,3.10^{-3}$ (E_2).

Les électrons K d'énergie égale à 14 keV ont une intensité trop

faible pour être décelables dans les plaques ; d'ailleurs, ils se confondraient avec les électrons observables du rayonnement de 13 keV.

Par contre, les électrons d'environ 100 keV observés par Dunlavey et nous-même peuvent bien correspondre aux électrons L. Nous évaluons leur intensité à environ 10^{-3} par désintégration. Dunlavey l'estime à 5.10^{-3} mais il faut bien *noter* que les *statistiques* portent sur un petit nombre d'observations et, par suite, ne peuvent donner qu'un ordre de grandeur approximatif. L'erreur pouvant provenir d'un électron non visible ou d'une confusion avec un électron de fond (toujours possible) prend alors une importance notable.

En tout cas le fait qu'on ait observé des électrons d'une intensité de l'ordre de 10^{-3} alors que celle du rayonnement γ est seulement de l'ordre de 10^{-5} élimine la possibilité d'un rayonnement E(1) qui n'était pas exclue par l'intensité des photons K. L'hypothèse d'un rayonnement M(1) ayant déjà été éliminée, il reste seulement celle d'un quadruple électrique qui donnerait :

$$N_{e_L} = \alpha_L N_\gamma = \text{environ } 18 \times 2{,}5 \times 10^{-5} = \text{environ } 0{,}25.10^{-3}$$

soit :

$$N_{e_{L+M}} = \text{environ } 0{,}5.10^{-3}.$$

Il découle des considérations précédentes que le nombre d'électrons observés dans le domaine d'énergie de 100 keV n'est incompatible ni avec ces prévisions ni avec les limites de structure fine. Il ne semble donc pas qu'il soit nécessaire, ainsi que le suggère Asaro, d'envisager pour le niveau α_0 un état métastable afin d'expliquer le nombre d'électrons observés dans les émulsions.

Schéma de désintégration. — D'après les considérations précédentes on peut représenter l'ensemble des résultats par le schéma (fig. 10).

Le fait que les rayonnements γ de 52 et 38 keV soient des E(2) ou des M(1) + E(2) suggère la possibilité d'interpréter les niveaux de 0,13 et 52 keV comme des niveaux de rotation de spins respectifs I_0, $I_0 + 1$, $I_0 + 2$. D'après la formule de Bohr et Mottelson on aurait :

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{(I_0+1)(I_0+2) - I_0(I_0+1)}{(I_0+2)(I_0+3) - I_0(I_0+1)} = \frac{13}{52}$$

d'où $I_0 = 0{,}6$ ce qui donne $\frac{1}{2}$ pour la valeur demi-entière la plus voisine. Or, le spin de l'état fondamental de l'U_{235} est 5/2, par suite, les niveaux envisagés ne paraissent pas appartenir à une bande de rotation dont le niveau le plus bas serait l'état fondamental. Il faut d'ailleurs remarquer que la formule précédente n'est pas tout à fait exacte dans le cas où $I_0 = 1/2$.

CHAPITRE III

Protactinium Pa_{231}.

I. Résultats antérieurs. — L'émission α du protactinium 23
est accompagnée d'un grand nombre de rayonnements indiquan
un schéma de désintégration particulièrement complexe. Des tra
vaux récents sur la structur
fine (28), les photons X et γ (70
(78) (81) et les rayonnement
de conversion (38) ont con
duit à établir le schéma d
désintégration donné par l
figure 11.

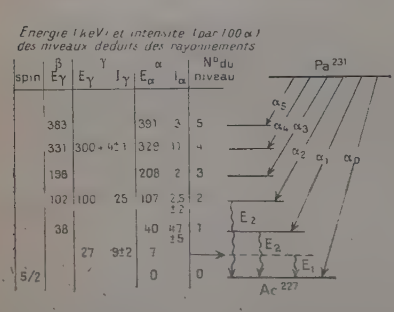


Fig. 11.

Il nous a paru intéressant d
reprendre l'étude du rayon
nement de conversion pa
l'observation des traces indi
viduelles dans le but de pré
ciser, d'une part, le nombr
d'électrons de faible énergi
qui n'a pu être évalué par spectrographie β et, d'autre part, d
rechercher l'existence de cascades possibles entre ces divers rayonne
ments.

II. Etude du rayonnement de conversion par l'observation de trace individuelles. — ***Technique expérimentale.*** — Nous avons utilisé u
solution fluorhydrique de protactinium pur (l'acide fluorhydrique e
le seul solvant pratiquement utilisable) qui nous a été fournie pa
M. Bouissières et que nous avons ramenée à pH environ 6 par add
tion d'une solution concentrée de fluorure de sodium.

Des plaques Ilford G5 200 μ effacées et non effacées ont été impr
gnées, séchées rapidement et développées au bout de deux à cinq jour
Nous avons toujours obtenu des traces assez fortement développé
dans les divers essais que nous avons effectués en vue d'obtenir l
meilleures conditions d'observation, ces dernières étaient d'ailleu
assez difficiles à réaliser par le fait de la grande diversité des électro
en énergie.

De plus, un voile spontané se formait par endroits, surtout du cô
verre, mais en dehors de ces régions très localisées l'émulsion resta
parfaitement transparente. En vue d'éliminer ce voile nous avo

utilisé l'émulsion G5 sous forme de gel que nous avons coulée après y avoir incorporé quelques microgouttes de solution concentrée de protactinium ; nous avons ainsi obtenu des plaques sans voile avec des traces plus minces facilitant l'observation des électrons très courts ; par contre, la sensibilité vis-à-vis des électrons plus énergiques était moins bonne.

Nous avons observé de nombreuses coïncidences α-électrons pouvant comporter jusqu'à quatre électrons associés à une même trace α. La plupart de ces électrons sont très courts et la mesure de leur parcours s'est révélée longue et difficile notamment dans le cas d'électrons multiples.

Résultat des mesures. — Nous avons observé 3 370 traces α sur lesquelles :

22 p. 100 ne sont associés à aucun électron visible,
5 p. 100 sont associés à des électrons non mesurables,
40 à 47 p. 100 sont associés à 1 électron,
15 à 20 p. 100 sont associés à 2 électrons,
2,5 à 4 p. 100 sont associés à 3 électrons,
0,2 à 0,5 sont associés à 4 électrons.

Répartition des électrons. a) ***Cas où un seul électron est associé à une trace*** *α*. — La figure 12 donne la distribution du parcours projeté de ces électrons. On y remarque une forte prédominance d'électrons courts correspondant à une énergie inférieure à 25 keV. Par contre, la courbe se prolonge loin du côté des grandes énergies, jusqu'au delà de 100 keV. Une répartition approximative des électrons correspondant à certains domaines d'énergie est la suivante :

TABLEAU IV

Coïncidences α-1 électron.

Nombre d'électrons observés	Nombre d'électrons par 100 α	Parcours en μ des électrons	Energie en keV des électrons	Eγ Couche de Conversion
202 à 308	6 à 9	1,5	< 15	$[M,N]_{11}$; L_{27}
1 000 à 1 300	30 à 40	$1,5 < R < 9$	$15 < E < 40$	$[M,N]_{27}$; $[L,M,N]_{38}$
201 à 276	6 à 8	$9 < R < 20$	$40 < E < 65$	$[L,M,N]_{64}$
40 à 53	1,2 à 1,6	$20 < R < 50$	$65 < E < 104$	$[L,M,N]_{96 \text{ et } 102}$
12 à 20	0,3 à 0,5	$R < 50$	$E < 105$	$[L,M]_{198}$
				$[K,L,M]_{331}$

b) ***Cas où plusieurs électrons sont associés à une même trace*** *α.*

1) Dénombrement général. — Les figures 13, 14 donnent la répartition du parcours dans le cas où 2, 3 et 4 électrons sont associés à une même trace α. On peut constater que l'allure générale des figures 12, 13, 14 est très sensiblement la même, semblant indiquer des associations entre électrons de différentes énergies.

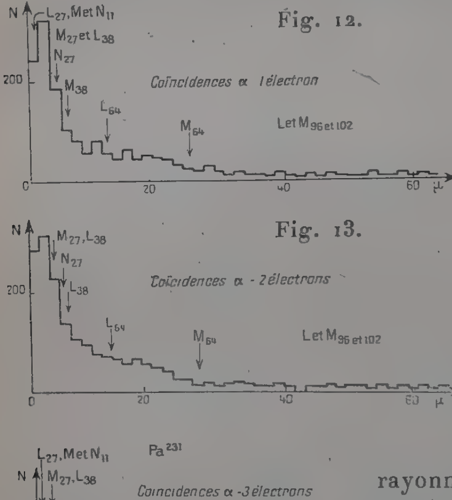


Fig. 12.

Fig. 13.

Fig. 14.

On peut aussi établir une répartition très approximative de ces électrons dans des domaines d'énergie correspondant aux divers rayonnements connus et les comparer à celle obtenue dans le cas où un seul électron est associé à une trace α. On obtient les résultats suivants :

Dans la colonne 7 de ce tableau nous avons donné l'énergie du rayonnement γ auquel on peut faire correspondre ces électrons. Cett

Tableau V. — *Coïncidences α-plusieurs électrons.*

Nombre de coïncidences α — e par 100 α					Energie des électrons en keV 6	7 Attribution	
1 α — 1 électron	2 α — 2 électrons	3 α — 3 électrons	4 α — 4 électrons	5 Total		E_γ	Couche
6 à 9	2 à 5	1	0,1	env. 12	15	11 27	M,N (1) L
30 à 40	15 à 25	3 à 6	0,1	env. 60	15 < E < 40	27 38	M,N L,M N (2
6 à 8	4 à 6,3	1 à 2	0,1	env. 10-12	40 < E < 65	64	L,M,N (3
1,2 à 1,6	1,2 à 1,5	0,4		env. 3	65 < E < 105	96 102	L.M.N (4)
0,3 à 0,5	0,3			env. 0,9	E < 105	108 331	L,M K,L,M (5

attribution a été faite en prenant le schéma (fig. 12) déduit des diverses données de spectrographie α, β et γ.

Nous avons marqué sur les courbes le parcours le plus probable des électrons correspondant aux conversions dans les différentes couches. Comme on le voit, ces divers groupes ne sont pas résolubles séparément car ils empiètent assez largement les uns sur les autres, les fluctuations sur les parcours pouvant atteindre 30 et 40 p. 100 de ce parcours ainsi que nous l'avons déjà indiqué.

Les groupes sont les suivants :

Groupe I. — Pour ce groupe, les traces d'électrons sont constituées de 1 à 3 grains, leur parcours étant inférieur à 2 μ ; ils sont à l'extrême limite de visibilité et forment le plus souvent un point plus ou moins gros à l'extrémité de la trace α. Ils constituent 12 à 15 p. 100 du nombre total d'électrons et environ 10 p. 100 des désintégrations α.

Ils peuvent comprendre les électrons de conversion :

M	6 à 8 keV	1 à 2 grains	du γ de *11 keV*
N	10 keV	2 à 3 grains	
L	7 à 10 keV	1 à 3 grains	du γ de *27 keV.*

Il faut noter que la plupart des électrons M du γ de 11 keV et L du γ de 27 keV ne sont pas visibles et que par suite le nombre effectif de ces électrons est plus élevé.

Groupe II. — Les électrons de ce groupe ont des parcours de 2 à 9 μ. Ils peuvent être constitués par les rayonnements de conversion suivants :

M et N du γ de 27 keV,
L, M et N du γ de 38 keV.

Le nombre de ces électrons correspond environ à 60 p. 100 du nombre total d'électrons observés et à 40 à 50 p. 100 du nombre de désintégrations α.

Ces deux groupes sont absolument inséparables, les énergies L_{38} et M_{27} étant les mêmes. Le nombre d'électrons correspondant aux transitions directes varie de 30 à 40 p. 100 des désintégrations et celui des électrons en cascade de 18 à 32 p. 100 suivant que l'on considère un des électrons comme faisant partie des coïncidences α-1 électron ou α-2 électrons dans le cas où les trajectoires sont difficilement séparables. Les valeurs les plus probables semblent indiquer que le nombre de coïncidences α-plusieurs électrons n'est pas très inférieur au nombre de coïncidences α-1 électron.

Le parcours moyen des électrons L_{38} étant 9 μ, si l'on évalue le nombre d'électrons compris dans un intervalle de 2 μ de part et d'autre de ce parcours moyen, on obtient (tableau VI).

Pour simplifier l'écriture nous adoptons la notation suivante :

Nombre d'électrons = Ne,

N_{e_1} = nombre de coïncidences α-1 électron,
$N_{e_{2,3,4}}$ = nombre de coïncidences α-2, 3, 4 électrons.

TABLEAU VI

Intervalle en μ	Ne_1	$Ne_{2,3,4}$	Total	$\frac{N_{e_1}}{N_{e_{3,2,4}}}$
De 9 à 9 — 2.	639	529	1.168	1,2
De 9 à 9 + 2.	421	311	732	1,3

$$\text{Cas } \alpha\text{-1 électron } \frac{N_{e_1}\,(9 \text{ à } 9 - 2)}{N_{e_1}\,(9 \text{ à } 9 + 2)} = \frac{639}{421} = 1{,}5.$$

$$\text{Cas } \alpha\text{-plusieurs électrons } \frac{N_{e_{2,3,4}}\,(9 \text{ à } 9 - 2)}{N_{e_{2,3,4}}\,(9 \text{ à } 9 + 2)} = \frac{529}{311} = 1{,}5.$$

Ceci montre que dans le domaine s'étendant de 7 à 9 μ se trouve un plus grand nombre d'électrons (un tiers en plus environ) que dans le domaine allant de 9 à 11 μ.

Par suite, en admettant que 9 μ correspond bien au parcours des électrons L du γ de 38 keV et M du γ de 27 keV ; ces électrons supplémentaires n'appartiendraient pas à L_{38} ou M_{27} mais correspondraient au groupe I.

On peut considérer qu'une valeur approximative du nombre d'électrons $L_{38} + M_{27}$ peut s'obtenir en doublant le nombre d'électrons compris entre 9 et 11 μ, ce qui donne :

N_{e_1} $(L_{38} + M_{27})$ = environ 25 p. 100 des désintégrations,
$N_{e_{2,3,4}}$ $(L_{38} + M_{27})$ = environ 20 p. 100 des désintégrations.

En admettant pour les rapports $(L/M)_{38}$ et $(M/N)_{27}$ des valeurs comprises entre 2 et 3 (il est assez difficile d'avoir une idée exacte de $[M/N]_{27}$), on aurait :

N_{e_1} $(M_{38} + N_{27})$ = environ 5 p. 100 des désintégrations,
$N_{e_{2,3,4}}$ $(M_{38} + N_{27})$ = environ 4 p. 100 des désintégrations.

On peut constater que les rapports entre N_{e_1} et $N_{e_{2,3,4}}$ restent sensiblement les mêmes dans les deux domaines 7 à 9 μ et 9 à 11 μ, le nombre de cas où un seul électron est associé à une trajectoire α étant toutefois légèrement supérieur.

Groupe III. — Les électrons de ce groupe ont un parcours s'étendant de 9 à 20 μ et pouvant correspondre aux conversions suivantes :

$L_{64} = 43$ à 48 keV, parcours moyen environ 12 μ ;
$(M \text{ et } N)_{64} = 59$ à 63 keV, parcours moyen environ 18-20 μ.

Le nombre de couples α-1 électron et α-plusieurs électrons est à peu près le même : de l'ordre de 6 à 8 p. 100 du nombre total d'électrons, soit 4 à 5 p. 100 du nombre de désintégrations.

Les deux groupes L et M + N se détachent sur la courbe des électrons triples, leur rapport dans les trois courbes est environ 2,2 à 2,5.

Groupe IV. — Ce groupe peut correspondre aux électrons de conversion des γ de 96 et 102 keV dont les énergies et les parcours moyens sont :

96	L	76 à 80 keV	30 μ
	M-N	91 à 95 keV	40 μ
100	L	82 à 86 keV	32 μ
	M-N	97 à 100 keV	42 μ

Ces deux groupes, non séparables, ont une intensité totale d'environ 3 p. 100 et la répartition est encore à peu près égale entre les cascades et les transitions directes.

Groupe V. — Ce groupe comprend tous les électrons dont le parcours est supérieur à 40 μ et correspond aux conversions des γ d'énergie supérieure à 100 keV. Ils représentent au maximum 1 p. 100 du total des désintégrations. Certains de ces électrons ont un parcours supérieur à 320 μ et ne se terminent pas dans l'émulsion ; il est, par suite, impossible de déterminer leur énergie. De plus, un certain nombre d'électrons énergiques ont pu échapper à l'observation en raison de leur faible pouvoir ionisant et de la difficulté à suivre leur trace.

En résumé, cette répartition approximative des électrons dans certains domaines d'énergie nous a montré :

1° que l'ensemble des rayonnements d'énergie prévus par le schéma de désintégration peut s'interpréter sur les courbes ;

2° que la majorité des électrons, soit environ 70 p. 100 du nombre total d'électrons ou 50 p. 100 du nombre de désintégrations, correspond à la conversion des γ de 38 et 27 keV ;

3° que la majorité des électrons du γ de 11 keV et des électrons L du γ de 27 keV ne sont pas observables mais que, cependant, un certain nombre d'entre eux sont responsables de la partie la moins énergique de la courbe entre 0 et 2 μ ;

4° que les électrons de chacun des groupes ont grossièrement la même intensité, tout au moins pour le γ de 64 keV ;

5° que l'on observe des cas où un seul électron, correspondant au γ de 64 keV, est associé à une trace α, ce qui ne paraît pas s'expliquer par le schéma proposé.

2) Essai de répartition des électrons associés en cascade. — On peut essayer d'opérer un classement des électrons associés de manière à voir si l'on trouve certaines des cascades γ-γ que l'on peut prévoir d'après le schéma de désintégration indiqué :

Cascades γ-γ

2 électrons :
- 11 — 27 ;
- 64 — 38 ;
- 64 — (11 non visibles) — 27 ;
- 96 (198 — 102) — 102 ;
- 96 — 64 (11 et 27 non visibles).

3 électrons :
- 64 — 11 — 27 ;
- 96 — 64 — 38 ;
- 96 — 64 — 27 (11 non visibles) ;
- 96 — 75 (102 — 27) — 27.

4 électrons : 96 — 64 — 11 — 27.

Bien entendu, d'autres cascades sont possibles ; de plus, des électrons Auger L peuvent être visibles et se confondre avec les électrons de conversion des γ de 11, 27 et 38 keV.

Cas de deux électrons. — La figure 15 (1) et (2) indique la répartition générale des électrons doubles en deux groupes, constitués, l'un (1), courbe en traits pleins, de l'électron le plus court de chaque association de deux électrons, l'autre (2), courbe en pointillé, l'électron le plus long.

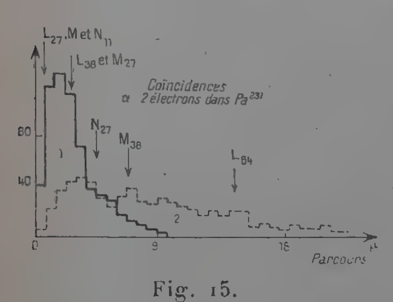


Fig. 15.

Bien qu'arbitraire, ce classement indique que des électrons correspondant à un γ de 64 keV sont associés à des électrons des γ de 38, 27 et 11 keV. Une répartition approximative de ces électrons permet de faire apparaître les groupements :

1° 27 → 11 keV.
2° 64 → 38 ou 64 → 27 keV (11 invisibles).
3° 96 → 64 ou 102 keV.

La figure 16 (*a*) et (*b*) a été obtenue en prenant tous les groupes constitués par un électron très court $\leqslant 2\ \mu$ (*a*); $\leqslant 2\ \mu$ (*b*) avec les électrons de toutes énergies. Elles mettent bien en évidence les coïncidences entre les rayonnements de 38 ou 27 keV avec un rayonnement très mou qui ne peut provenir que du γ de 11 keV. Dès que l'on augmente l'énergie du groupe 1 on voit apparaître dans le deuxième groupe tous les rayonnements correspondant au γ de 64 keV et qui étaient bien visibles dans la figure 15.

Les groupements d'électrons d'énergie supérieure à 65 keV sont peu nombreux et il est plus difficile d'en déduire des résultats. Cependant il ne paraît pas déraisonnable de les interpréter comme représentant les cascades possibles :

96 → 102 2 à 5 cascades.

96 → 64 / 75 } 3 à 6 cascades.

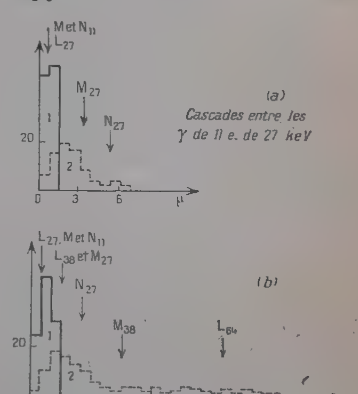


Fig. 16 (*a*) et (*b*).

Un certain nombre de cas restent un peu plus douteux. Les électrons du deuxième groupe correspondent toujours à un γ d'environ 100 keV mais deux du premier groupe paraissent un peu courts. Certains peuvent représenter un électron Auger associé mais ne paraissent pas suffisants pour en expliquer le nombre total.

Ainsi les groupements constitués de deux électrons peuvent être attribués aux coïncidences des rayonnements :

27 et 11,
64 et 38 ou 64 et 27 (11 non visibles),
96 et 64 ou 102.

Cas de trois électrons. — Les résultats obtenus en opérant de façon analogue dans le cas où trois électrons sont associés à une même trace α peuvent s'interpréter :

coïncidences 11 → 27 + électron Auger L du 27 (fig. 17*a*),

coïncidences 64 → 11 → 27
64 → 27 + Auger L
64 → 38 + Auger L } (fig. 17*b*),

coïncidences 96 → 64 → 27 / Auger L } (fig. 17*c*).

Nous avons vu dans le cas d'U_{233} qu'un certain nombre d'électrons

Auger L (d'ailleurs assez faible par rapport au nombre total d'Auger possible) était visible ; il est assez vraisemblable que nous en observions quelques-uns dans le cas du Pa, les énergies de liaison des diverses couches électroniques n'étant pas sensiblement différentes. On peut noter que dans certains cas les électrons Auger L correspondant aux électrons L_{11} et L_{27} peuvent être visibles sans que les électrons L_{11} ou L_{27} le soient eux-mêmes. Certains groupements dans le cas de deux électrons peuvent ainsi correspondre à ces électrons Auger.

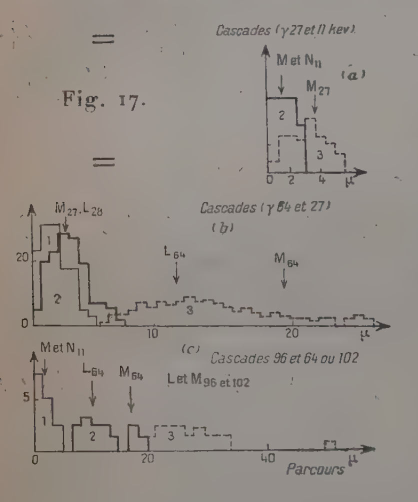


Fig. 17.

Cas de quatre électrons associés. — Le nombre de cas observés, au maximum 18, soit 0,5 p. 100 des désintégrations, est relativement faible et ne permet pas d'en déduire des résultats très précis.

Il y a prédominance d'électrons peu énergiques Leur association peut correspondre aux groupements précédemment observés dans les coïncidences triples avec un electron Auger L supplémentaire. Cependant nous avons observé trois à cinq cas pouvant correspondre aux conversions respectives des γ de 96, 64, 11 et 27 keV et semblant confirmer l'attribution aux cascades 96 → 64 → 38 ou 96 → 64 → 27 (11 invisibles) indiquées par certains groupements observés dans les électrons triples.

En résumé, l'observation des électrons associés donne des résultats en accord avec ceux prévus par le dénombrement général de ces électrons et semble prouver l'existence à peu près certaine des cascades *64 → 38* ou *64 → 27* et 27 → 11 se produisant à partir des niveaux 102, 38 et 27 du schéma de désintégration proposé par Falk et Riou. De plus, la désexcitation du niveau 198 par les rayonnements en cascade 96-102 et 96-64-38 ou 96-64-27 semble probable.

Il n'est pas possible de séparer par le parcours des électrons les cascades 64-38 des cascades 64-27 (+ 11 invisibles). Cependant, le fait que nous ayons observé à la fois des électrons non en cascades correspondant au rayonnement γ de 64 keV et certains groupements pouvant s'interpréter comme des cascades 64-11-27 et 11-27, laisse supposer que la désexcitation du niveau 38 peut se faire soit directement soit par les rayonnements en cascade de 11 et 27 keV.

On peut essayer d'obtenir une valeur approximative du nombre

relatif de cascades 64-38 et 64-27 en se basant sur le fait que nous avons observé sensiblement le même nombre de coïncidences α-1 électron que α-2 ou 3 électrons correspondant au γ de 64 keV.

Le calcul fait, en supposant que nous détectons soit 1/10, soit 1/100 du nombre total d'électrons L_{27}, ce qui revient à dire que le nombre total d'électrons visibles du γ 27 est compris entre 3/10 et 4/10 du nombre total, conduit au rapport :

$$0,7 < \frac{\text{nombre de cascades 64-27}}{\text{nombre de cascades 64-38}} < 0,8.$$

Ceci n'est évidemment qu'un ordre de grandeur.

Le tableau VII résume l'ensemble des cascades observées.

Nous venons d'avoir connaissance d'un travail de Moore (90) sur le Pa. Ses résultats ne sont pas essentiellement différents de ceux que nous venons de discuter et sont en accord, entre autres, avec l'existence des cascades γ-γ 64-27 keV.

Tableau VII

Ensemble des cascades observées.

Cascade	11-27	64-38 ou 64-27 (11 invisibles) ou 75-27 (11 invisibles)	96-102	96-64 (11 et 27 invisibles)	2 électrons
Intensité par 100 α	3 à 5	4 à 7	0,03 à 0,6	0,06 à 0,09	2 électrons
Cascade	11-27 Auger	64-27-11	96-64-38 ou 96-64-27 (11 invisibles)		3 électrons
Intensité par α	0,6 à 0,9	1,5 à 2	0,3 à 0,4		3 électrons
Cascade	11-27 Auger L	64-11-27 Auger L	96-64-27-11		4 électrons
Intensité par α	0,05	0,1 à 0,2	0,06 à 0,1		4 électrons

3) Conclusion. — La complexité des rayonnements émis par le Pa ne permet pas actuellement de donner un schéma de désintégration définitif de ce corps.

Cependant nos expériences nous ont permis de déterminer l'ordre de grandeur des intensités des raies électroniques de basse énergie. Ces intensités paraissent en accord, d'une part, avec celles qu'on peut déduire des intensités des raies de structure fine et, d'autre part, avec la nature des rayonnements γ donnés par Falk et Riou.

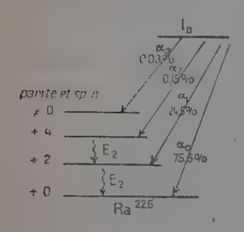
Enfin, l'observation des électrons associés met en évidence un certain nombre de cascades γ-γ que laissaient prévoir l'ensemble des résultats antérieurs.

On peut noter que cette complexité paraît être un caractère commun aux noyaux Z et A impair présentant de nombreux états excités et pour lesquels l'émission α aboutissant à l'état fondamental peut être fortement interdite.

CHAPITRE IV

Etude des noyaux pair-pair.

Introduction. — ***Généralités sur les états excités des noyaux pair-pair.*** — L'étude des états excités des noyaux pair-pair a fait l'objet récemment d'un grand nombre de travaux (62) (67) (58) (25) (86). Les principaux résultats obtenus ont pu être interprétés dans le cadre de la théorie du modèle collectif développée par Bohr et Mattelson (22). Cette théorie prévoit, en effet, une structure particulièrement simple pour un certain nombre de niveaux excités au voisinage du niveau fondamental qu'on peut assimiler à des niveaux de rotation. L'énergie du $i^{\text{ième}}$ niveau de rotation est représentée par la formule :



$$E_i = \frac{\hbar^2}{2J} I_i(I_i + 1)$$

J = moment d'inertie,

I_i = spin du $i^{\text{ème}}$ état excité = 0, 2, 4...
(parité paire).

De plus, les intensités de ces niveaux peuvent être calculées.

Fig. 18.

Sur la figure 18 nous avons représenté les schémas des premiers niveaux excités du Ra_{226} et du Ra_{224} (ThX) qui proviennent respectivement de la désintégration de l'I_0 et du RTh.

On peut remarquer que les niveaux o, 1, 2 pour le Ra et o, 1, 3 pour le RTh correspondent à la définition des niveaux de rotation puisque :

$$\left(\frac{E_1}{E_2}\right)_{Ra} = \frac{218}{68} = 3,12 \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{E_1}{E_2}\right)_{ThX} = 3,13$$

et que d'après la théorie le rapport des énergies pour les deux premiers niveaux de rotation est égal à :

$$\frac{(I_i + 1)(I_{i+1} + 1)}{I_i(I_i + 1)} = 3,3 \qquad (i = 1).$$

De plus, les intensités respectives de ces niveaux calculées d'après la théorie de Bohr sont en accord avec les valeurs expérimentales.

On rencontre cependant un certain nombre de niveaux, tels que le niveau (2) du ThX, qui ne paraissent pas appartenir aux niveaux de rotation.

Intérêt de la méthode photographique. — Nous avions entrepris l'étude à la plaque photographique du premier niveau excité dans le but de déterminer l'intensité du rayonnement de conversion à une époque où ces niveaux étaient encore très mal connus.

Par cette méthode nous avons pu mesurer l'énergie et déterminer l'intensité des électrons de conversion de l'ionium, du radiothorium, du radium, de l'uranium 238 et du thorium 232.

Pour les corps à vie très longue comme l'uranium 238 et le thorium 232 les méthodes plus précises de spectrographie et de coïncidences n'ont pu être utilisées et les seuls résultats encore connus sont ceux qui ont été fournis par les plaques.

Résultats. — *Détermination de l'énergie pour le premier niveau excité du* Th_{234} *et du* Ra_{228}. — La figure 19 donne la répartition en énergie des électrons associés aux traces α de l'U_{238} et du Th_{232}.

L'énergie respective des rayonnements γ correspondant à ces rayonnements de conversion est de 48 et 60 keV.

Une étude a été faite parallèlement par Zajac (89) pour l'U_{238}. Les résultats sont en bon accord avec les nôtres (6). Par contre, un travail récent de Dunlavey (32) sur le Th_{232} a donné pour l'énergie du γ une valeur légèrement inférieure à la nôtre : 55 keV.

Ainsi il résulte de ces travaux que ces deux corps présentent une raie de structure fine au voisinage de l'état fondamental tout à fait analogue à celle de l'I_0 et du RTh.

Détermination de l'intensité. — Pour l'ensemble des noyaux pair-pair que nous avons étudiés : ionium radiothorium, radium, ura-

nium 238, thorium 232, nous nous sommes attachés à déterminer le nombre d'électrons de conversion par désintégration. Cette détermination permet, lorsqu'on connaît l'intensité de la raie de structure fine, d'atteindre le coefficient de conversion.

L'ensemble des résultats est donné par le tableau VII.

Dans les deux dernières colonnes de ce tableau nous avons comparé les coefficients de conversion déduits de nos mesures à ceux prévus par la théorie (15) pour des rayonnements E(1), M(1) et E(2). En fait les calculs n'ont été effectués que pour les couches K et L mais dans le cas de l'ionium et du radiothorium on peut estimer la contribution des couches plus externes d'après les travaux de Rosembleur et Vala-

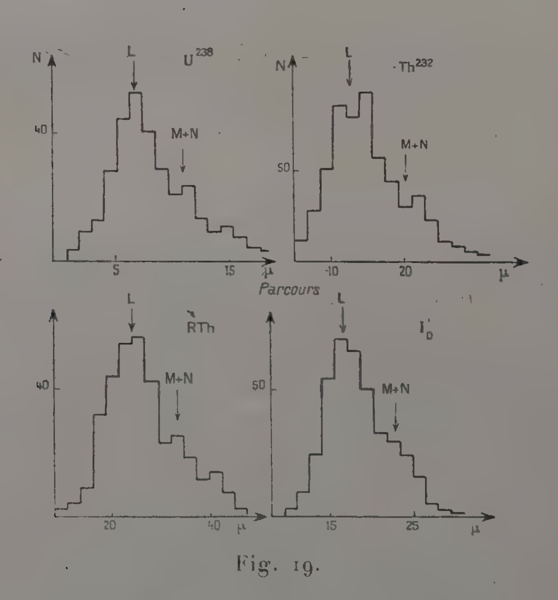


Fig. 19.

dans (67) et prendre respectivement pour le rapport de conversion L/M + N + ... les valeurs de 2,6 et 2,8.

L'accord de ces résultats, d'une part, avec les valeurs théoriques prévues pour un rayonnement E(2) (les valeurs des coefficients pour des multiplarités E(1) et M(1) étant très différentes, env. 100), d'autre part, avec les valeurs obtenues par les méthodes de coïncidence, confirme le fait que ces transitions sont des quadrupôles électriques.

TABLEAU VI

Electrons de conversion accompagnant l'émission α des noyaux pair-pair.

Noyau émetteur	Energie du niveau excité γ	Nombre de traces observées $N(\alpha)$	Nombre d'électrons par 100 désintégrations N_e p. 100	Intensité raie structure fine N_t	Coefficient de conversion expérimental $\alpha_{4\,exp}$	Coefficient de α_4 conversion théorique		
						E_1	M_1	E_2
Io	68	3 020	23 ± 2	24,5	150 ± 20	20,3	215	146
RTh	84	2 850	25 ± 2	28	16 ± 6	20,2	6	18
Ra	188	7 500	2,8 ± 0,5	6,5 5,7	0,8 ± 0,1	0,01		1
U_{238}	48*	2 400	23 ± 3	20		1	30 60	300
Th_{232}	60*	7 150	22 ± 2					

* Ces valeurs pour l'énergie du γ de Th_{232} et U_{238} sont plus faibles que celles précédemment publiées. Ceci s'explique par le fait que nous avions tenu compte de la contraction ; or, elle n'intervient pas dans le parcours projeté.

Corrélation angulaire α-électrons de conversion. — RECHERCHE DE LA FORME THÉORIQUE DE CORRÉLATION. — Les corrélations angulaires α-γ et α-électrons de conversion permettent d'obtenir des renseignements directs sur les spins et parités des noyaux. Cependant leur étude expérimentale présente de grosses difficultés et, jusqu'à présent, malgré leur intérêt, seul un petit nombre de cas favorables ont pu être étudiés par les méthodes habituelles. Nous avons recherché dans quelle mesure on pouvait appliquer la méthode photographique à la mesure des corrélations angulaires α-électrons de conversion, qui sont particulièrement intéressantes à étudier quand le rayonnement γ est fortement converti, ce qui est le cas en général des noyaux pair-pair pour les états excités voisins de l'état fondamental.

L'étude théorique des corrélations angulaires faisant intervenir un électron de conversion a été faite par plusieurs auteurs. Actuellement, tous les résultats numériques obtenus par un calcul relativiste sont limités aux corrélations faisant intervenir les électrons K (69). C'est la raison pour laquelle nous avons choisi le Ra_{226}.

La fonction de corrélation $W(\theta)$ pour une transition $J_i \xrightarrow{1} J \xrightarrow{2} J_f$ s'obtient à partir de la fonction correspondante de corrélation α-γ $W(\theta) = \sum_n A_n P_n (\cos \theta)$ en multipliant les coefficients A_n des polynômes de Legendre par des coefficients b_n qui dépendent de la charge Z du noyau final, de l'ordre polaire, ainsi que de la nature électrique ou magnétique du rayonnement γ et de l'énergie k de la transition.

Dans le cas du Ra_{226} on connaît la transition étudiée qui est $0^+ \xrightarrow{E(2)} 2^+ \xrightarrow{E(2)} 0^+$ avec une énergie de 188 keV $= 0{,}37\ m_0c^2$.

L'étude expérimentale de cette corrélation permet ainsi d'apprécier la validité de la méthode photographique en vue de son application ultérieure.

La corrélation α-γ pour cette transition est :

$$W(\theta) = 1 + \frac{5}{7} P_2 - \frac{12}{7} P_4$$

et la corrélation α-électron K :

$$W(\theta) = 1 + \frac{5}{7} b_2 P_2 - \frac{12}{7} b_4 P_4 \quad \text{avec} \quad b_4 = -5 b_2 + \frac{7}{2}.$$

Les coefficients b_2 sont donnés sous forme de courbe en fonction de k pour Z = 83 et Z = 88.

Il est, par suite, nécessaire d'extrapoler les courbes de Rose (69) pour la faible valeur de $k = 0{,}37\ m_0c^2$ et Z = 86 et l'on ne peut obtenir avec précision les valeurs de b_2. On a :

$$1{,}4 < b_2 < 1{,}6.$$

La corrélation théorique ainsi calculée $W(\theta) \sin \theta d\theta d\varphi$ représente la corrélation dans l'espace (θ = angle des deux particules dans l'espace). Sous cette forme son application à la plaque présente de grosses difficultés de mesure pouvant entraîner des erreurs importantes sur la valeur des angles. C'est pourquoi nous avons cherché à obtenir cette corrélation en fonction de l'angle θ′ des projections des deux trajectoires sur le plan de l'émulsion. Une telle transformation a été effectuée en collaboration avec Mme Benoit et nous a permis :

a) de tracer les courbes correspondant à $W(\theta')$ pour les valeurs de b encadrant la valeur la plus probable. Nous avons constaté que ces courbes sont très sensiblement les mêmes ; par suite, on peut considérer que l'erreur provenant du choix de b est négligeable ;

b) de rechercher l'influence sur la forme des courbes correspondant à $W(\theta')$, des cas où la mesure des angles est impossible (traces voisines d'une direction perpendiculaire au plan de l'émulsion, traces α et e en coïncidence). Il s'est avéré que la forme générale des courbes

n'est pas modifiée (maximum non déplacé), la corrélation est seulement plus ou moins atténuée. On obtient dans tous les cas un maximum à 0° et 180° avec un rapport $\frac{(W\theta')_{0^\circ}}{(W\theta')_{90^\circ}}$ variant entre 2 et 3.

Résultats. — La figure 20 représente les premiers résultats obtenus. L'histogramme représente les valeurs expérimentales $N(\theta')$. La courbe correspond à la forme théorique calculée :

$$W(\theta') = 0{,}60 + 0{,}10 \cos^2 \theta' + 0{,}93 \cos^4 \theta'.$$

L'accord paraît satisfaisant. Cependant un plus grand nombre de mesures sont nécessaires pour juger de la précision de la méthode.

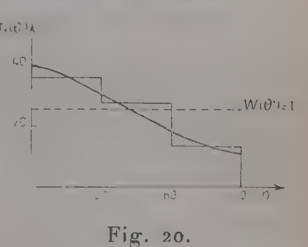


Fig. 20.

Une étude semblable faite par Roy (72) à la chambre de Wilson donne des résultats qui ne paraissent pas en accord avec les nôtres.

CONCLUSION

Dans le présent travail nous avons recherché les possibilités d'utilisation des émulsions sensibles aux électrons pour l'étude des rayonnements de conversion associés aux états excités par émission α.

1) Nous avons montré l'influence prépondérante de l'humidité, de l'oxygène, de la température, sur la vitesse de régression des images latentes. Nous avons déduit de cette étude :

a) la possibilité d'éviter le « fading » pendant les expositions par l'emploi d'une atmosphère sèche à température peu élevée ;

b) la possibilité d'effacement des images latentes d'électrons parasites qui s'accumulent dans les émulsions G5 pendant la période qui sépare leur fabrication de leur utilisation.

2) Nous avons recherché les conditions expérimentales permettant d'introduire le radioélément dans l'émulsion sans altérer la sensibilité. Il ressort de cette étude que les atomes lourds ne peuvent être introduits dans l'émulsion à un *p*H voisin de 7 (nécessaire à la conservation de la sensibilité) que sous forme de complexes.

3) La recherche des conditions favorables à une bonne visibilité des traces, liée à une valeur optimum du rapport densité de trace sur densité de voile, nous a conduit à adopter dans la plupart des cas un « développement température » et à utiliser l'amidol comme révélateur.

4) La comparaison des méthodes permettant de déterminer l'énergie de l'état excité montre qu'en général la mesure du parcours donne

des résultats plus cohérents que celle du nombre de grains constituant la trace, en particulier pour les faibles énergies.

5) Nous avons appliqué cette technique à l'étude des corps suivants : Io, RTh, Ra, U_{238}, Th_{232}, Pu_{239}, U_{233}, Pa_{231}.

Dans le cas d'émetteurs α à vie longue tels que l'U_{238} et le Th_{232} pour lesquels l'utilisation d'autres méthodes n'est pas possible, nous avons mis en évidence pour la première fois l'existence d'une structure fine.

Pour l'ionium, le radiothorium, le radium et l'uranium 238, nous avons déterminé l'intensité et l'énergie du rayonnement de conversion du premier niveau excité. Les coefficients de conversion déduits de nos mesures sont en accord avec ceux prévus par la théorie pour un rayonnement E(2). La forme de corrélation angulaire α-électron obtenue par le premier niveau excité du Ra est aussi en accord avec une transition E(2).

Pour les noyaux dont Z ou N sont impairs, les résultats sont en général plus complexes.

Dans le cas de l'uranium 233 et du plutonium 239, nous avons pu observer le deuxième état excité et rattacher ces niveaux aux niveaux de rotation prévus par la théorie de Bohr et Mottelson.

L'ensemble des résultats sur le Pa ne s'interprète pas aussi facilement. Cependant nous avons pu déterminer l'intensité de quelques états excités de faible énergie et préciser un certain nombre de cascades entre les rayonnements γ.

BIBLIOGRAPHIE

1. G. Albouy et H. Faraggi. — *C. R. Ac. Sc.*, 1949, **228**, 68 ; *J. Phys. Radium*, 1949, **10**, 105 : Fundamental Mechanisms of photographic sensitivity (Butterworths, London, 1951, 290).
2. G. Albouy. — *C. R. Ac. Sc.*, 1950, **230**, 1351.
   G. Albouy et H. Faraggi. — *Rev. Sc. Instr.*, 1951, **22**, 532.
   G. Albouy. — Colloque Photographie, Paris, septembre 1951 ; *S. I. P.*, 1952, **23 A**, 362.
3. G. Albouy, H. Faraggi, M. Riou et J. Teillac. — *C. R. Ac. Sc.*, 1949, **229**, 435.
4. G. Albouy et J. Teillac. — *C. R. Ac. Sc.*, 1950, **230**, 945.
5. G. Albouy et J. Teillac. — *C. R. Ac. Sc.*, 1951, **232**, 326.
6. G. Albouy et J. Teillac. — *C. R. Ac. Sc.*, 1952, **234**, 829.
7. G. Albouy. — *J. Phys. et Rad.*, 1952, **13**, 309.
8. G. Albouy. — Congrès Photographie, Londres, sept. 1953, *à paraître*.
9. F. Asaro. — *Thèse*, U. C. R. L., 2180, juin 1953.
10. F. Asaro et I. Perlman. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 129.
11. F. Asaro et I. Perlman. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 1495.

12. F. Asaro et I. Perlman. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 828.
13. F. Asaro et I. Perlman. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 381.
14. M. Blau. — *S. B. Akad. Wiss. Wien.*, 1931, **140**, 623.
15. M. Blau. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 279.
16. A. Beiser. — *Rev. Mod. Phys.*, 1952, **24**, 273.
17. E. Broda. — *Nature*, 1947, **160**, 231 ; 1949, **164**, 658.
18. K. M. Bisgaro. — *Proc. Phys. Soc. London*, 1952, **65** A, 677.
19. A. Bonetti et C. Tomasini. — *Nuovo Cimento*, 1951, **8**, 1.
20. J. Blum. — *C. R. Ac. Sc.*, 1949, **228**, 918 ; *J. Phys. et Rad.*, 1951, **9**, 860 ; Colloque de Photographie, Paris, 1951 ; *Sc. Ind. Phot.*, 1952, **23** A, 336 et 360.
21. H. A. Bethe and J. Askin. — *Experim. Nucl. Physics*, vol. **1**, 256.
22. G. Bouissière et M. Haissinsky. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1951, **18**, 146 et 557.
23. A. Bohr et B. R. Mottelson. — *Dan. Mat. Fys. Medd.*, n° 16, **27**.
24. L. C. Biederham, M. E. Rose. — *Rev. Mod. Phys.*, 1953, **25**, 729.
25. C. Bouissière, P. Falk-Vairant, M. Riou, J. Teillac et Ch. Victor. — *C. R. Ac. Sc.*, 1953, **236**, 1874.
26. G. Bastin-Soffier. — *C. R. Ac. Sc.*, 1951, **233**, 945.
27. G. Bastin-Scoffier et J. Santana Dionisio. — *C. R. Ac. Sc.*, 1953, **236**, 1016.
28. E. Cotton. — *Ann. de Phys.*, 1951, **6**, 481.
29. M. Cosyns, C. C. Dilworth, G. P. S. Occhialini. — Université libre de Bruxelles, note n° 6, 1949.
30. P. Demers, J. Lapalme, J. Thouvenin. — *Can. J. Physics*, 1953, **31**, 295.
31. C. C. Dilworth, G. P. S. Occhialini et L. Vermaeren. — Univ. libre de Bruxelles, n° 13*a*, 1950 et 13*b*, 1951 ; Fundamental Mechanisms of photographic sensitivity (Butterworths, London, 1951), 297.
32. D. C. Dunlavey. — *Thèse* U. C. R. L., 1911, 1952.
D. C. Dunlavey et G. Y. Seaborg. — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 165.
33. M. Della Corte, M. Ramat, L. Ronchi. — *Nuovo Cimento*, 1953, **10**, 511.
34. J. H. Fremlin, M. C. Walters. — *Proc. Roy. Soc.*, 1950, **63 A**, 1178 ; 1952, **65**, 911.
35. H. Faraggi et G. Albouy. — *C. R. Ac. Sc.*, 1948, **226**, 717.
H. Faraggi et G. Albouy. — *Sc. Ind. Phot.*, 1949, **20**, 386.
36. H. Faraggi. — *Thèse.*
37. Friedman. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 1156.
38. P. Falk-Vairant, M. Riou. — *J. Phys. et Rad.*, 1953, **14**, 67.
P. Falk-Vairant. — *Thèse*, 1953, *à paraître.*
P. Falk-Vairant, J. Teillac, G. Valladas, P. Benoit. — *C. R. Ac. Sc.*, 1954, **238**, 1409 et 1656.
39. H. Gelimann, B. A. Griffith, J. P. Stanley. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 944.
40. A. Ghiorso. — Plutonium Project Report, CK 1511, 1954.
41. M. Haïssinski et M. Lefort. — Communication privée.
42. Happ, Hull, Morrish. — *Can. J. Phys.*, 1952, **30**, 699.
43. P. E. Hodgson. — *Phil. Mag.*, 1950, **41**, 725.
44. I. Harvey. — *Phys. Rev.*, **88**, 682.
45. C. J. D. Jarviss and M. A. Ross. — *Proc. Phys. Soc.*, 1951, **64** A, 535.
46. C. J. D. Jarviss. — *Proc. Phys. Soc.*, 1953, **66** A, 1074.
47. L. Jauneau et al. — *J. Phys. et Rad.*, 1952, **13**, 465.

48. Leide. — Congrès photographie, Londres, sept. 1953, *à publier*.
49. E. E. Loening. — Fundamental Mechanisms of photographic sensitivity (Butterworths, London, 1951), 126.
W. A. Lamb, F. Brown. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 104.
J. P. Lonchamp et H. Brown. — Colloque photographie, Paris, 1951, *Sci. Ind. Phot.*, 1952, **23** A, 347.
50. J. M. Medges, J. W. Mitchel. — *Phil. Mag.*, 1953, **44**, 367.
Mitchell. — Congrès photographie, Londres 1953 ; *J. Phot. Science*, 1953, **1**, 110.
51. K. B. Mather. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 487.
52. M. Morand, L. Van Rossum. — Fundamental Mechanisms of photographic sensitivity (Butterworths, London, 1951), 317.
53. G. Meulemans et G. Migonne. — *Sci. Ind. Phot.*, 1952, **23** A, 309.
54. G. Migonne. — *Nuovo Cimento*, 1952, **9**, 725.
55. A. H. Morrish. — *Phil. Mag.*, 1952, **43**, 533.
56. Martin. — Résultats non publiés, mars 1951.
57. Margin. — *J. Phys. et Rad.*, 1953, **14**, 43.
58. J. O. Newton and B. Rose. — *Phil. Mag.*, 1954, **45**, 58.
59. G. P. S. Ochialini, C. F. Powell et al. — *Nature*, 1947, **159**, 186.
60. E. Picciotto. — *C. R. Ac. Sc.*, 1949, **228**, 173 et 2020.
61. J. Pniewski. — *Acta Phys. Polonica*, 1951-1952, **11**, 230.
Perfilov. — *Sc. Ind. Phot.*, 1946, **17**, 119.
62. C. A. Prohaska. — U. C. R. L., 1951, 1395.
63. S. Rosenblum, M. Valadarès, B. Goldschmidt. — *C. R. Ac. Sc.*, 1950, **230**, 638.
64. S. Rosenblum, M. Valadarès, M. Perey. — *C. R. Ac. Sc.*, 1949, **228**, 385.
65. S. Rosenblum, M. Valadarès et J. Vial. — *C. R. A. Sc.*, 1948, **227**, 1088.
66. S. Rosenblum, M. Valadarès, Blandin, J. Vial, R. Bernas. — *C. R. Ac. Sc.*, 1954, **238**, 1656.
67. S. Rosemblum, M. Valadarès. — *C. R. Ac. Sc.*, 1952, **232**, 501 ; 1952, **234**, 2359 ; 1952, **235**, 238.
68. S. Rosemblum, M. Guillot, G. Bastin-Scoffier. — *C. R. Ac. Sc.*, 1949, **229**, 191.
69. M. E. Rose, G. H. Boertzel, B. I. Spinard, J. Haar and P. Strong. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 79.
70. M. Riou. — *J. Phys. et Rad.*, 1952, **13** ; *C. R. Ac. Sc.*, 1952, **235**, 796. Thèse, *Annales de Physique*, 1952, **8**.
71. M. Riou. — *J. Phys. et Rad.*, 1953, **2**, 65.
72. M. R. R. Roy, M. L. Goes. — *C. R. Ac. Sc.*, 1954, **238**, 581.
73. J. R. Reitz. — *Phys. Rev*, 1950, **77**, 10.
74. S. Ross, B. Zajac. — *Nature*, 1948, **162**, 213.
75. B. Stiller, M. Shapiro, F. O'Dell. — *Rev. Sc. Ind.*
76. Studier. — Plut. Project Report, CP 3642, sept. 1946.
77. Sullivan, Kohman, Swartout, Haufort. — Report H. E. W., 1935, **3**.
78. Scharf, Goldhaberg, MacKnown. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 123.
79. Tsien San-Tsiang, C. Harry, B. Dreyfus. — *J. Phys. et Rad.*, 1947, **8**, 269.
80. D. A. Tidman, E. P. Geage, A. J. Herz. — *Proc. Roy. Soc.*, 1953, **46** A, 1019.

81. J. Teillac. — *C. R. Ac. Sc.*, 1949, **229**, 650.
J. Teillac, M. Riou, P. Desneiges. — *C. R. Ac. Sc.*, 1953, **237**.
82. E. Violet. — *Thèse*, U. C. R. L. 2163, avril 1953.
J. H. Welb. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 511.
C. Waller. — *J. Phot. Science*, 1953, **1**, 11.
83. Waller. — Communication privée.
L. Winand, L. Falla. — *Bull. Soc. Roy. Liège*, 1949, **4** et **5**, 184.
L. Winand. — *Sc. Ind. Phot.*, 1952, **23** A, 340.
M. C. Walters. — *Proc. Roy. Soc.*, 1952, **65** A, 959.
84. West. — *Proc. Phys. Soc.*, 1951, **64**, 586; *Phil. Mag.*, 1952, **43**, 875
85. Weisskoff and Blat. — Theoretical nuclear physics, 1951.
86. G. Waladas. — *C. R. Ac. Sc.*, 1953, **236**, 2230; Thèse, *à paraître*.
H. Waffler, S. Younis. — *Helv. Phys. Acta*, 1949, **22**, 414.
A. Yamakawa. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 522.
H. Yagoda and N. Kaplan. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1144.
87. H. Yagoda. — Radioactive measurements with nuclear emulsions. New York, John Wiley, 1949.
88. B. Zajac. — *Nature*, 1949, **164**, 311.
89. B. Zajac. — *Phil. Mag.*, 1952, **43**, 264.
90. Moore. — *Thèse*, 1953, Ohio State University.

Note ajoutée aux épreuves. — Des études récentes de structure fine ont été faites sur U et$_{233}$ et le Pu$_{239}$ (91) ses résultats sont en accord avec les précédents.

91. L. L. Goldin et al. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, U. R. S. S. Session spéciale, juillet 1955.

ÉTUDE DES FORMES DE SPECTRES β ET DÉTERMINATION DE SCHÉMAS DE NIVEAUX NUCLÉAIRES DANS LE CAS DE $^{80}_{35}Br$, $^{86}_{37}Rb$ ET $^{105}_{45}Rh$ [1]

Par Jeanne LABERRIGUE-FROLOW

SOMMAIRE

[1] Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques, et soutenue le 27 avril 1955.

INTRODUCTION

L'étude des transformations radioactives permet d'obtenir des indications sur la structure et les propriétés du noyau atomique.

Il peut paraître extraordinaire que, depuis la découverte de la radioactivité et malgré le nombre toujours croissant des travaux portant sur l'étude des noyaux, la théorie des effets nucléaires ne soit pas encore complètement établie. Pour la seule période du 1er au 30 juin 1954, on a tiré de la production mondiale au moins 700 données portant sur 180 noyaux !

Si la théorie de la radioactivité β, par exemple, paraît maintenant fixée dans ses grandes lignes, on ignore pourtant encore quelle est la forme exacte de l'interaction du nucléon avec le champ électron-neutrino.

Si le modèle en couches à particules indépendantes voit ses prévisions très souvent réalisées, le modèle collectif explique par contre certains effets, et la structure du noyau reste encore incertaine.

C'est par la comparaison des résultats expérimentaux aux prévisions théoriques que ces problèmes pourront être résolus et c'est le rôle des expérimentateurs d'apporter des données de plus en plus précises et de plus en plus cohérentes.

L'immense développement technique actuel dans les méthodes d'étude de schémas de niveaux nucléaires allège cette tâche en permettant la détermination certaine des désintégrations.

En fait, les résultats expérimentaux, relatifs à la désintégration d'un même radioélément ne concordent pas toujours suivant les auteurs et les méthodes utilisées, ce qui conduit à une incertitude bien souvent très grande sur les schémas de niveaux nucléaires. Une des raisons de cette incertitude réside dans le fait que les travaux sont généralement fractionnés et souvent abordés de façon incidente.

Une étude particulière portant sur un des aspects de la désintégration d'un radioélément ignore souvent son aspect général. Il est préférable de traiter moins de cas, mais le plus complètement possible, les résultats rendant compte de l'ensemble des événements qui se produisent lors d'une désintégration permettent d'acquérir une certitude plus grande sur les niveaux nucléaires d'un noyau et sont des données plus utilisables pour les théoriciens. Ceci me paraît, à l'heure actuelle, particulièrement important.

L'étude de la forme des spectres β, jointe à celle des autres rayonnements émis, en utilisant par exemple la méthode de la spectrométrie β et γ reliée à la méthode des coïncidences permet d'aborder plusieurs aspects d'une désintégration.

L'état actuel des connaissances théoriques guide une telle étude.

On sait que l'hypothèse de Pauli sur l'existence du neutrino a pu expliquer le fait que les rayons β émis par un même radioélément ont des énergies comprises entre o et une valeur correspondant à l'énergie disponible de la transition.

C'est à partir de cette hypothèse que Fermi [32] a élaboré en 1934 la théorie de la radioactivité β, reprise, développée et précisée par différents auteurs et dont on trouve un exposé détaillé dans un article récent de Konopinski et Langer [46].

Cette théorie exprime la probabilité par unité de temps, PdW, d'émission d'une particule β d'énergie comprise entre W et $W + dW$. On peut l'écrire :

$$PdW = \frac{G^2}{2\pi^3} \mid M \mid^2 pW(W_0 - W)^2 F(Z, W) dW \qquad (1)$$

la période t de la transition β étant donnée par :

$$\frac{L_{n2}}{t} = \int_1^{W_0} PdW \left(t \text{ exprimé en } \frac{\hbar}{mc^2}\right). \qquad (2)$$

— G est la constante de Fermi qui mesure la force de l'interaction nucléons : électron, neutrino.

— W : énergie totale de l'électron y compris la masse au repos en unités m_0c^2.

— $p = \sqrt{W^2 - 1}$ quantité de mouvement de l'électron en unités mc.

— $(W_0 - W)$ énergie emportée par le neutrino en unités m_0c^2.

— $pW(W_0 - W)^2$ exprime la densité des états finals pour la transition β.

— F(Z, W) est une fonction rendant compte de l'influence du champ coulombien.

— $|M|^2$ est le carré de l'élément de matrice nucléaire pour une transition considérée. Il la caractérise et dépend du type d'interaction. Composé d'un terme unique pour certaines transitions (permises, en particulier), il peut, dans d'autres cas, en avoir plusieurs autres, indépendants de Z mais variant avec l'énergie.

La désintégration β résulte du changement d'état quantique d'un nucléon :

$$n \rightarrow p + \beta^- + \nu \text{ (émission } \beta^-)$$
$$p \rightarrow n + \beta^+ + \nu \text{ (émission } \beta^+)$$

ou encore :

$$p + e^- \rightarrow n + \nu \text{ (capture électronique).}$$

L'énergie nécessaire étant fournie par le réarrangement du noyau qui passe d'un état initial à un état final caractérisés par leur moment angulaire, leur énergie et leur parité.

Il est bien évident que les transitions entre deux états sont plus ou moins probables suivant que ceux-ci sont plus ou moins semblables.

Il est possible de classer les transitions β en fonction du changement de moment angulaire et du changement de parité qu'elles impliquent, par ordre d'interdiction.

Du point de vue théorique le choix des variantes d'interaction (S : scalaire, V : vectorielle, T : tensorielle, A : vecteur axial, P : pseudoscalaire) entraîne certaines règles de sélections (voir Konopinski [46] et Nataf [80]).

Tableau I

Ordre d'interdiction	Changement de parité	ΔJ	Forme du spectre	log *ft*
0 (permises)	Non	0, 1	S_0	~ 3 ~ 5
1	Oui	0, 1 2	? S_1	6 à 8 8 à 10
2	Non	2 3	? S_2	13 à 14 14
n	$(-1)^n$	n $n+1$	? S_n	$5 + 4n$

La comparaison avec les données expérimentales a déjà guidé la théorie et le classement des transitions en fonction de ΔJ et du changement de parité est donné dans le tableau I précédent tiré de [80].

L'énergie libérée au cours d'une transition β et la période de celle-ci en sont des caractéristiques importantes.

On utilise couramment comme moyen de classification les « produits ft » ou « période comparative » — f est une fonction sans dimensions qui corrige la période t observée, des effets du champ coulombien nucléaire et de la distribution d'énergie de la transition — elle permet donc de ramener les périodes à une base comparable.

La valeur de f est obtenue à partir de l'intégration sur tout le spectre de la probabilité d'émission, pour les transitions permises :

$$f_0(Z, W) = \int_1^W Wp(W_0 - W)^2 F_0(Z, W) dW. \qquad (3)$$

Elle est reliée à la période t de la transition par :

$$f_0 t \simeq \frac{T_0}{|M|^2}\left(\text{si } \frac{1}{T_0} = \frac{G^2}{2\pi^3 Ln2}\right) \qquad (4)$$

pour les transitions permises, et par : $f_n t = \frac{T_0}{|M|^2}$ pour les transitions interdites d'ordre n ; f_n étant souvent difficile à déterminer, on prend $f_0 t$ qui est en somme une première approximation de $f_n t$.

Pour un même ordre d'interdiction $|M|^2$ varie peu — il est voisin de 1 pour les transitions entre noyaux miroirs et sa valeur est divisée par un facteur $\sim$ 100 pour chaque ordre d'interdiction — les valeurs des produits ft croissent avec l'ordre d'interdiction et sont indiquées dans la dernière colonne du tableau I.

L'expression de la fonction f_0 a été calculée par Feenberg et Trigg [28] qui en donnent des tables et des graphiques pour les émissions β^+, β^- et capt. K.

S. A. Moskowski [77] donne une méthode rapide d'évaluation de log ft à l'aide de diagrammes.

La répartition des log ft et le tableau des valeurs de ft ont été éta blis par Djelepov [22] et Feingold [29].

Davidson [20] donne les expressions exactes de ft pour les transitions interdites. Pour les transitions ($\Delta J = 2$, oui) on peut utiliser l'approximation de Schull, Feenberg et Davidson [101] consistant à prendre log $(W_0^2 - 1) f_0 t$ au lieu de log $f_0 t$.

Dans le cas d'une désintégration complexe ou d'un embranchement β^-, β^+, capt. la période utilisée est bien entendu la période partielle, les diagrammes de [77] en permettent un calcul rapide.

Les produits ft permettent donc, compte tenu des corrections à apporter, une classification assez bonne des transitions et concordent bien avec les prévisions des modèles en couches [74].

Notons d'ailleurs que les valeurs de log ft permettent, semble-t-il [12] [107], de distinguer à l'intérieur d'un même groupe d'interdiction les transitions entre niveaux nucléaires de configuration dif-

férente. Ainsi une transition permise entre deux niveaux de type particulaire, aura un ft plus petit que celui d'une transition permise entre un niveau du type particulaire et un niveau du type collectif. Ceci est une des explications de la dispersion des $f_n t$, toutes corrections faites.

La théorie donne, pour chaque groupe d'interdiction, l'expression des distributions spectrales (voir [79] et [81]).

— Dans le cas des transitions permises quelle que soit la variante d'interaction choisie, la forme du spectre β est la même, elle est facilement calculable à l'aide des tables de F_0 de Djelepov [23] et Feister [30].

— Pour les transitions interdites :

a) Dans le cas où $\Delta J = n + 1$ (voir tableau I) les formes de spectres sont également bien déterminées. Seul l'élément de matrice de T (ou de A) n'est pas nul [31] [80] ce sont « les formes uniques » ($S_1 - S_2$ ... S^n du tableau), leurs expressions sont données dans [79]. De telles formes ont été observées, notamment parmi les éléments de fission.

b) Dans le cas des transitions interdites $\Delta J = n$, par contre, la forme du spectre dépend beaucoup de la variante d'interaction choisie et doit en principe donner des indications pour son choix. Plusieurs éléments de matrice peuvent intervenir dans ce cas. C'est pourquoi les transitions $n = \Delta J = 2$ (spectres de ^{36}Cl, ^{137}Cs, ^{135}Cs, ^{99}Tc) ont fait l'objet d'études expérimentales précises [31] [57] et de calculs théoriques [35] [47] [88] [109].

En fait, à l'heure actuelle, l'étude de la forme des spectres des transitions interdites est difficile, car les éléments de matrice, mal connus et dont les rapports influent ici sur la forme du spectre, laissent beaucoup d'arbitraire. Les périodes étant très longues, la précision expérimentale est limitée par les activités spécifiques faibles.

Les renseignements que l'expérience a apportés permettent de limiter le choix des mélanges d'interaction possible. On admet actuellement que le mélange (S, T, P) semble être le plus probable [96] [67], S et T étant en proportions identiques [13] [44] [82] — celle de P (si elle n'est pas nulle) n'est pas du tout déterminée par l'expérience.

Les formes de spectres β prévues par la théorie ne sont pas en fait rigoureusement exactes. Il existe certaines causes d'écart dues soit à des imperfections de calcul, soit au fait que la théorie néglige certains effets physiques.

— Les imperfections de calcul portent sur le calcul de la fonction coulombienne F, elles sont corrigées dans la table de F (pour les transitions permises) de Djelepov [24] et les courbes de Rose [94] pour les transitions permises et interdites.

— Les causes physiques sont :

a) L'influence du cortège électronique d'un atome sur les rayons β émis par son noyau : l'effet d'écran dont les calculs les plus exacts sont ceux de Reitz [90]. Cet effet est très petit pour les β^- et négligeable au-dessus de 250 kev. Pour l'émission β^+ il convient d'en tenir compte.

b) Les dimensions finies du noyau et le fait que le potentiel à l'intérieur du noyau n'est plus en $\frac{1}{r}$.

Les calculs de Sliv [106] et de Rose [92] faits en supposant une répartition de charge uniforme dans le noyau, ceux de Malcoln et al. [68] faits en supposant la charge répartie sur la surface permettent d'évaluer cette correction très peu importante elle aussi, au-dessus de 250 kev.

c) D'autres effets tels que l'auto-ionisation et l'ionisation interne de l'atome [6], la contraction ou la dilatation du cortège et le rayonnement de freinage interne bien qu'étant beaucoup moins importants pourront n'être pas négligeables lorsqu'une étude très précise de la spectroscopie nucléaire sera possible.

En fait, dans l'intervalle de 0 à 2 Mev qui englobe la plupart des spectres, la modification que toutes ces corrections apporterait est inférieure à la précision expérimentale courante : ~ 5 p. 100 sauf pour les β^+ et la correction d'effet d'écran.

L'étude des formes de spectres β, en plus des indications qu'elle apporte pour préciser la théorie est d'une aide très riche pour la détermination des schémas de niveaux nucléaires.

Si l'on connaît les spins et les parités des états initial et final d'une transition β, ou la valeur du produit *ft* correspondant, on connaît le groupe dans lequel se place la transition et la détermination précise de la forme du spectre β correspondant peut guider dans le choix de l'interaction.

Inversement si, à une transition entre deux états, correspond une forme de spectre permise ou unique il est possible de déterminer le spin et la parité de l'un des deux états en fonction de ceux de l'autre.

L'étude des spectres β permet ainsi de vérifier la théorie du modèle en couches et en particulier l'hypothèse d'indépendance de deux modes d'excitation des noyaux [84].

C'est en appliquant les méthodes de spectrométrie β, de coïncidences $\beta - \gamma$, de spectrométrie γ et de spectrométrie des coïncidences $\beta - \gamma$ et en utilisant les connaissances théoriques actuelles que j'ai effectué le travail que j'expose ici.

L'étude du $^{80}_{35}Br$ (18 min) a débuté par la détermination du rapport d'embranchement $\frac{\beta^+}{\beta^-}$, facile à effectuer à l'aide du spectrographe à

focalisation à 180° réalisé au laboratoire de Physique et Chimie nucléaires du Collège de France par N. Marty. L'état isomérique de $^{80}_{35}$Br (4,4 h) avait été déjà étudié [9] et la séparation par effet Szillare était au point; la préparation de sources de brome radioactif ne présentait donc pas de difficulté.

J'ai ensuite analysé le spectre β^- obtenu et l'ai étudié à l'aide du spectrographe à lentille magnétique épaisse réalisé par P. Hubert au laboratoire de synthèse atomique d'Ivry.

La comparaison des formes expérimentales du spectre β^- de $^{80}_{35}$Br obtenues, entre elles puis aux formes théoriques m'a conduit à calculer, pour le cas de l'interaction T. la forme du spectre β^- correspondant à une transition interdite du premier ordre ($\Delta J = 1$, oui), groupe dans lequel la désintégration β de $^{80}_{35}$Br (18 min) pouvait entrer et pour lequel la forme du spectre n'est pas « unique ».

J'ai généralisé ce calcul pour les valeurs de Z : $5 \leqslant Z \leqslant 50$ et pour les valeurs de $E_{max} = 250$, 500 kev — 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 et 3 Mev.

Cette étude a guidé la recherche du rayonnement γ de $^{80}_{35}$Br dont les étapes allant de la mesure des électrons secondaires à la spectrométrie γ par scintillations, reflètent le développement de la technique de ces dernières années.

J'ai enfin étudié le spectre de coïncidences $\beta - \gamma$ à l'aide du spectrographe β type Slätis-Siegbahn, du laboratoire de Physique et Chimie nucléaires du Collège de France, associé à un spectromètre γ dans un montage en coïncidences dû à N. Marty et ai comparé les indications données par cette méthode à celles tirées de l'analyse théorique du spectre β.

Il m'a été ainsi possible de déterminer les caractéristiques essentielles de la désintégration du $^{80}_{35}$Br.

J'ai ensuite appliqué la même méthode à l'étude du spectre β^- de $^{86}_{37}$Rb afin de voir si les conclusions de l'étude de $^{80}_{35}$Br se généralisaient. J'ai choisi $^{86}_{37}$Rb car c'est un noyau assez voisin de $^{80}_{35}$Br qui présente des caractères analogues à celui-ci : désintégration β^- à deux composantes, d'énergies et intensités voisines de celles de $^{80}_{35}$Br, donnant naissance à un noyau pair-pair. De plus, la deuxième composante β^- pouvant correspondre à une transition ($\Delta J = 0$, oui) sa forme était intéressante à connaître avec précision.

J'ai enfin effectué, toujours avec les mêmes méthodes, l'étude de la désintégration de $^{105}_{45}$Rh qui lui aussi a un spectre à deux composantes.

En outre, il me paraissait important d'examiner dans quelle mesure les niveaux de $^{105}_{46}$Pd auxquels aboutit la désintégration par capture électronique de $^{105}_{47}$Ag ne se retrouvent pas dans la désintégration β^- de $^{105}_{45}$Rh.

CHAPITRE PREMIER

Etude de la désintégration du $^{80}_{35}Br$ (18 min).

Le noyau de $^{80}_{35}Br$ est le premier cas d'isomérie découvert parmi les radioéléments artificiels.

Les études de la transition isomérique de $^{80}_{35}Br^*$ de période 4,4 heures, ont conduit à déterminer l'ordre d'émission, le degré de polarité et la nature des rayonnements γ de 49 kev et 37 kev émis alors (fig. 1) [34].

D'après sa période et son coefficient de conversion, la transition

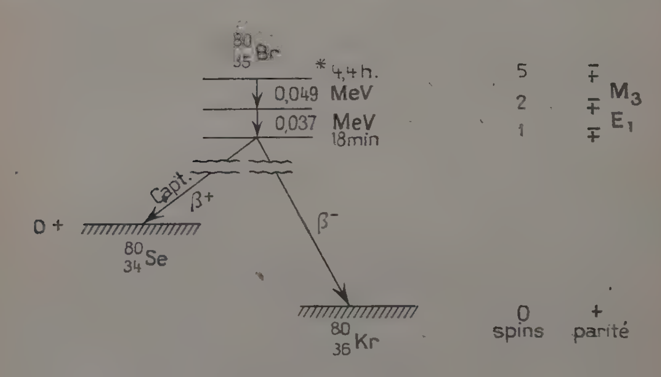


Fig. 1. — Schéma de désintégration du $^{80}_{35}Br$.

de 49 kev est très probablement un rayonnement octupolaire magnétique.

Le coefficient de conversion de la seconde transition (37 kev) correspond à une émission de nature dipolaire électrique.

L'observation de corrélations angulaires entre les électrons de conversion de ces deux γ indique que le spin de l'état intermédiaire est différent de o.

Le modèle nucléaire à particules individuelles ne permet pas de donner d'indication certaine sur le spin du niveau fondamental du $^{80}_{35}Br$, noyau impair. La valeur de sa période de désintégration β, cependant, indique, pour le niveau fondamental de $^{80}_{35}Br$, un spin 1 (ou 2) (d'après les spins o des états fondamentaux des noyaux voisins pair-pairs) — ce qui donnerait pour les deux états excités les spins 2 (ou 3) et 5 (ou 6).

Le spin 5 — de l'état isomérique de (4,4 h) serait par ailleurs

en accord avec la configuration possible $p\ 3/2$ (protons) ; $\frac{7}{2}+$ (neutrons).

Les deux isobares voisins de $^{80}_{35}Br$ sont $^{80}_{34}Se$ et $^{80}_{36}Kr$, tous deux stables. Ce sont des noyaux pairs-pairs, donc de spin et de parité o +. $^{80}_{35}Br$ peut donc se désintégrer par émission β^+ et β^-. Les changements de spin et de parité invoqués dans ces transitions les classeraient parmi les transitions permises ou une fois interdites.

Ces deux modes de désintégration avaient été observés par différents auteurs, à l'aide de diverses méthodes, les valeurs du rapport $\frac{\beta^+}{\beta^-}$ obtenues présentaient une dispersion assez importante.

— Kourtchatov et Latychev [48], dans une étude à la chambre Wilson, observent 27 trajectoires de positons pour 9 000 d'électrons et obtiennent $\frac{\beta^+}{\beta^-} = 0{,}003$.

— Barber [3], utilisant la méthode des trochoïdes, observe les β^+ du $^{80}_{35}Br$ et trouve les valeurs de $(0{,}73 \pm 0{,}1)$ Mev pour l'énergie maximum β^+, par absorption et 0,03 pour rapport $\frac{\beta^+}{\beta^-}$. Les courbes de décroissance qu'il obtient pour les β^+ et pour les β^- lui permettent d'affirmer que les β^+ partent du même niveau que les β^-.

— Woodward, Cown et Pool [114] trouvent, eux aussi, des β^+ associés à la désintégration du $^{80}_{35}Br$ dont l'énergie maximum, déterminée par spectrographie est de l'ordre de 0,8 Mev.

— Djelepov, Antoneva et Chestapolova [25], par ailleurs, à l'aide d'un spectromètre particulier, dans lequel les trajectoires ont la forme d'une hélice, les particules parcourant un angle de 3π, obtiennent :

$$E_{\beta^+ \max} = (1 \pm 0{,}1) \text{ Mev et un rapport } \frac{\beta^+}{\beta^-} = 0{,}010 \pm 0{,}002.$$

— Reynolds enfin [91], étudiant dans un spectrographe de masse l'enrichissement des isobares de $^{80}_{34}Se$ et de $^{80}_{36}Kr$ en fonction de la décroissance de $^{80}_{35}Br$ obtient un rapport :

$$\frac{\text{capture électronique} + \beta^+}{\beta^-} = 0{,}090 \pm 0{,}002.$$

La dispersion notable de ces résultats, en ce qui concerne l'énergie maximum des β^+ émis, ainsi que le rapport $\frac{\beta^+}{\beta^-}$ peut s'expliquer par la précision limitée, sans doute surestimée, des méthodes utilisées : chambre de Wilson, mesures d'absorption, spectromètre à spirales (dans lequel la diffusion peut être importante).

La méthode utilisée par Reynolds, par contre, pour la détermina-

tion du rapport $\frac{\text{capture électronique} + \beta+}{\beta-}$ est, semble-t-il, très précise.

Le rapport $\frac{\text{capture électronique} + \beta+}{\beta-}$ obtenu par cet auteur, comparé aux rapports $\frac{\beta+}{\beta-}$ des autres auteurs, suggère l'existence d'une capture électronique accompagnant la désintégration du $^{80}_{35}Br$.

Il était intéressant d'obtenir avec une précision meilleure la valeur du rapport $\frac{\beta+}{\beta-}$ et de l'énergie maximum β^+ qui permet de donner une valeur théorique du rapport $\frac{\text{capture K}}{\beta+}$. Tenant compte du résultat de Reynolds, on pouvait alors déduire une valeur $\frac{\text{capture électronique}}{\beta+}$, directement comparable avec la théorie.

C'est pourquoi, j'ai entrepris l'étude de la désintégration β du $^{80}_{35}Br$.

La méthode la plus précise d'observation des spectres β fait appe aux spectromètres.

Les principes et les descriptions des différents types d'appareil font l'objet de plusieurs études, en particulier celle de Persico et Geoffrion [85], de P. Hubert [39] et de N. Marty [71].

J'ai utilisé un spectrographe magnétique à focalisation à 180°.

Cet appareil, réalisé par N. Marty [70] au Laboratoire de Physique et Chimie nucléaires du Collège de France, petit et robuste a un rayon de courbure moyen de 6 cm et des dimensions de source et de fenêtre de sortie de 2 mm × 8 mm. Il permet d'obtenir avec trois ouvertures de diaphragme différentes les angles solides Ω et les pouvoirs de résolution suivants :

Ouverture	Ω	Pouvoir de résolution
1	$5,6 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-2}$
2	$7,5 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-2}$
3	$8,4 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-2}$

L'appareillage auxiliaire : vide, compteurs, appareillage électronique de numération et la technique d'utilisation sont décrits dans [70].

Les sources étaient déposées sur des feuilles minces de formvar, d'épaisseur $< 100\ \mu g/cm^2$. C'est également une feuille de formvar aluminisée qui servait de fenêtre au détecteur, constitué par deux compteurs Geiger, montés en coïncidences pour limiter l'effet important des photons dû aux petites dimensions de l'appareil.

La diffusion des électrons dans la chambre est très faible.

Un tel appareil est donc parfaitement indiqué pour l'étude des rapports d'embranchement β^+/β^-, par mesure des spectres β^+ et β^-. Ceci d'autant plus que les petites dimensions de la fenêtre du compteur permettent l'utilisation d'une feuille mince ; l'énergie minimum des électrons détectés est alors très petite : 14 kev pour une fenêtre de 350 μg/cm², 8 kev pour une fenêtre de 100 μg/cm². La correction à apporter, due à l'absorption dans la fenêtre est faible : dans le dernier cas, l'erreur sur les mesures au-dessus de 22 kev est inférieure à 10 p. 100.

Etude du spectre β^+ et du rapport $\frac{\beta^+}{\beta^-}$ de $^{80}_{35}$Br (18 min). — Les mesures étaient effectuées en utilisant le diaphragme 2 auquel correspondent théoriquement la transmission de $7{,}5 \times 10^{-4}$ et le pouvoir de résolution de $1{,}9 \times 10^{-2}$.

L'étalonnage de Hρ en fonction du courant dans les bobines de l'électroaimant, fait à l'aide de la raie F du Th (1 386 Hρ) confirmait le pouvoir de résolution théorique de $1{,}9 \times 10^{-2}$.

Le bloc de compteurs, rempli à une pression de 7 cm d'un mélange d'argon (75 à 80 p. 100) et d'éthylène (20 à 25 p. 100) avait pour fenêtre une feuille de formvar aluminisée d'épaisseur inférieure à 0,1 mg/cm². Le palier du compteur et son évolution au cours du temps étaient vérifiés à l'aide d'une source étalon placée dans une position bien définie.

Les sources utilisées étaient obtenues par irradiation du bromoforme par les neutrons lents de la pile de Châtillon ; suivant la méthode de Szillard et Chalmers, le brome radioactif était extrait sous forme de BrNa et contenait un mélange de $^{80}_{35}$Br* (4,4 h), $^{80}_{35}$Br (18 min), en équilibre avec le précédent et de $^{82}_{35}$Br (35 h).

Les mesures commençaient lorsque l'équilibre entre $^{80}_{35}$Br* (4,4 h) et $^{80}_{35}$Br (18 min) était bien établi. La période de 4,4 heures étant beaucoup plus favorable pour les mesures au spectrographe magnétique.

Le spectre β^+ était alors relevé ; la période de plusieurs de ses points a été suivie : elle a été trouvée, pour tous, égale à (4,4 ± 0,1 h), ce qui permet d'affirmer que le rayonnement β^+ observé accompagne la désintégration de $^{80}_{35}$Br ; aucun β^+ observé n'accompagnant celle de $^{82}_{35}$Br (35 h).

Trois séries de mesures ont donné des formes expérimentales de spectre β^+ concordantes. La correction due à la décroissance était appliquée ce qui permettait d'obtenir la forme du spectre β^+ du $^{80}_{35}$Br (fig. 2).

Ce spectre a une énergie maximum de 4 262 Hρ, c'est-à-dire :

$$E_{\beta^+ \max} = (868 \pm 7) \text{ kev}$$

La probabilité de désintégration β^+ étant faible, les sources utilisées pour l'étude du spectre β^+ étaient épaisses (épaisseur moyenne : 5 mg/cm² pour 20 à 30 μcuries), ce qui entraîne une imprécision dans la forme du spectre dans le domaine des basses énergies ; en effet, la courbe de Fermi du spectre β^+ obtenu avec une telle source décolle de la droite dans la partie molle à partir de 250 kev.

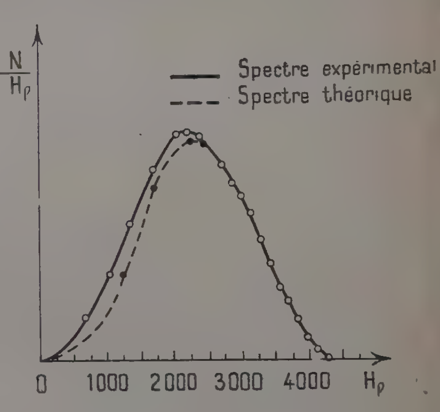


Fig. 2. — Spectre β^+ de $^{80}_{35}Br$.

Des mesures faites avec une source deux fois plus épaisse (10 mg/cm²) conduisent à un décollement plus important allant jusqu'à 450 kev.

Ceci permet de penser que le décollement observé avec les sources de 5 mg/cm² est dû, en grande partie, à l'épaisseur de la source. Le spectre permis théorique d'ailleurs, calculé, compte tenu des corrections d'effet d'écran et des dimensions finies du noyau diffère du spectre expérimental de moins de 5 p. 100 (fig. 2).

Le spectre β^- était ensuite relevé de la même façon, après avoir inversé le sens du champ magnétique. Mais, dans ce cas, on observait, en plus des β^- émis par $^{80}_{35}Br$, les β^- émis par $^{82}_{35}Br$ (35 h) contenu dans la source. La différence de période de ces deux isotopes permettait de déduire la participation des β^- de $^{82}_{35}Br$. Celle-ci était déterminée par des mesures faites jusqu'à 70 heures après la fin de l'irradiation, lorsque $^{80}_{35}Br$ a totalement décru. Le spectre β^- accompagnant la désintégration du $^{80}_{35}Br$, obtenu avec le spectrographe à foca-

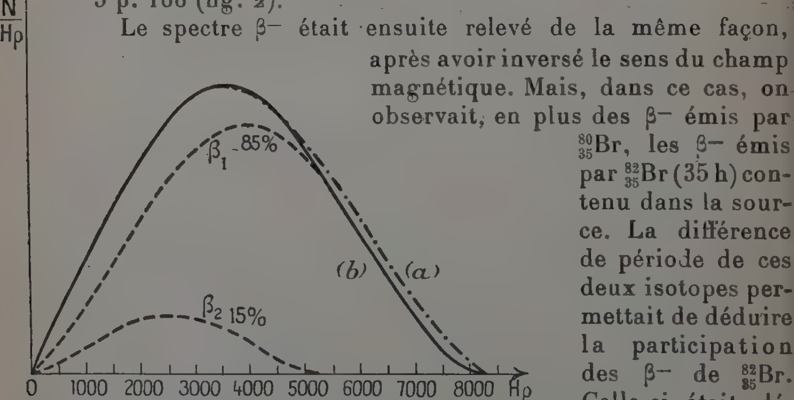


Fig. 3. — Spectre β^- de $^{80}_{35}Br$ obtenu avec :
a) un spectrographe à focalisation à 180° ;
b) un spectrographe à lentille magnétique.

lisation à 180°, compte tenu des corrections dues à la décroissance est reproduit figure 3 (*a*).

L'énergie maximum en est :

$$E_{\beta-\,max} = 8\,594\ H\rho \quad \text{soit} \quad 2{,}11 \pm 0{,}01\ \text{Mev}$$

La comparaison des aires des spectres β^+ et β^- ramenés à la même échelle et au même temps donne le rapport $\frac{\beta^+}{\beta^-}$ de $^{80}_{35}Br$. Les mesures faites à l'aide d'un planimètre conduisent à :

$$\frac{\beta^+}{\beta^-} = 0{,}028 \pm 0{,}002$$

Tenant compte du résultat obtenu par Reynolds, on est amené à prévoir une probabilité de désintégration par capture électronique telle que :

$$\frac{\text{capture } e^-}{\beta^+} = 2{,}2 \pm 0{,}2$$

Le calcul théorique du rapport $\frac{\text{capture K}}{\beta^+}$, fait d'après les formules de Konopinski [47], avec l'énergie maximum des β^+ obtenue, conduit à $\frac{\text{capture K}}{\beta^+} = 1{,}75$, c'est-à-dire, si l'on tient compte de ce que la capture sur les autres couches se fait essentiellement sur la couche L avec une probabilité théorique telle que $\frac{\text{capture L}}{\text{capture K}} \sim 0{,}10$ [93].

$$\frac{\text{capture } e^-}{\beta^+} = 1{,}75 + 0{,}18 \simeq 1{,}93$$

Cette valeur théorique est très comparable à la valeur expérimentale $\simeq 2{,}2 \pm 0{,}2$, bien que celle-ci soit légèrement supérieure (1). P. Radvanyi [89] a formulé l'hypothèse, basée sur les données expéri-

(1) Mims et Halban [75], indépendamment et à la même époque, utilisant une méthode très différente consistant en mesures absolues de γ d'annihilation obtiennent $\frac{\beta^+}{\beta^-} \sim 1/27$, ce qui conduit avec le résultat de Reynolds à : $\frac{\text{capt. } e^-}{+\beta} = 1{,}43 \pm 0{,}17$, valeur inférieure à la nôtre. La méthode utilisée par ces auteurs a, semble-t-il, l'inconvénient d'avoir recours à des mesures d'intensité absolue de rayonnement β, cause d'erreurs. Cet inconvénient n'existe pas dans la méthode que j'ai utilisée.

mentales sur le ^{79}Kr, que le rapport $\frac{\text{capture L}}{\text{capture K}}$ serait ~ 2 à 3 fois supérieur à la valeur théorique (dans notre cas, on aurait $\frac{\text{capture e}^-}{\beta^+} \sim 1,75 + 0,4 \simeq 2,15$). Les mesures récentes de Kofoed-Hansen [45] sur ^{37}A et celles de M. Langevin [58] sur ^{71}Ge appuient cette hypothèse. Cette question est importante à résoudre ; l'écart peut être expliqué soit parce que la théorie néglige certains effets, soit que la valeur admise du rendement de fluorescence n'est pas exacte.

Valeurs des produits *ft*. — La décroissance du $^{80}_{35}$Br à partir de son niveau fondamental par l'ensemble des embranchements β^+, β^- et capture électronique se fait avec la période totale apparente de 18 minutes.

Les valeurs des rapports $\frac{\beta^+}{\beta^-}$, $\frac{\text{capture e}^-}{\beta^+}$ permettent le calcul des périodes partielles de chaque embranchement. L'évaluation des fonctions f d'après les formules données par Konopinski [47] conduit aux valeurs des produits ft :

$$ft = 3,9 \times 10^4 \text{ pour l'émission } \beta^+$$
$$ft = 3,5 \times 10^4 \text{ pour la capture K}$$

ce qui classe ces transitions dans le groupe permis, d'accord avec les prévisions données par les valeurs de spin des états initial et final.

Spectre β^- de $^{80}_{35}$Br. — L'analyse du spectre β^- observé au cours de l'étude du rapport $\frac{\beta^+}{\beta^-}$ du $^{80}_{35}$Br a été effectuée par la méthode dite des droites de Fermi.

La courbe obtenue, en supposant la transition permise (fig. 4), présente un décollement par rapport à la droite pour les énergies inférieures à 1 Mev. Le point de décollement (1,1 Mev environ) est situé loin au-delà de l'énergie maximum du spectre β^- de $^{82}_{35}$Br ($E_{\beta^- \max} = 465$ kev).

La déduction des β^- de $^{82}_{35}$Br étant faite par des extrapolations, le spectre β^- de $^{80}_{35}$Br peut avoir été déformé dans le domaine d'énergie où cette déduction intervient : c'est-à-dire de 0 à 465 kev. Pour des énergies supérieures $^{82}_{35}$Br n'influe pas et le décollement par rapport à la droite de Fermi obtenu doit être dû au $^{80}_{35}$Br ; il peut indiquer la complexité du spectre β^-.

Les études de $^{80}_{35}$Br faites jusqu'alors au spectrographe [1] [25] [62] ne signalaient pas une telle complexité. Seule l'analyse de la courbe d'absorption du rayonnement β permettait à Bleuler et Zünti [11] d'indiquer qualitativement que la désintégration β du $^{80}_{35}$Br n'était pas simple.

Le décollement de la courbe de Fermi obtenue se trouve à une énergie trop élevée pour pouvoir être imputé aux causes de déformation expérimentales dues à l'appareil utilisé : la diffusion est négligeable, la fenêtre de compteur est mince ($< 100\ \mu g/cm^2$).

Il paraît difficile de penser que l'épaisseur de la source utilisée influe dans un domaine d'énergie aussi élevé, d'autant plus que dans les mêmes conditions expérimentales le spectre β^+ de ${}^{80}_{35}Br$ n'est

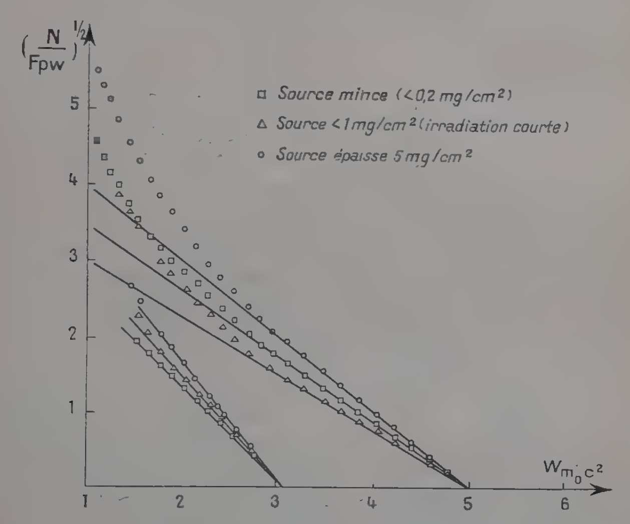


Fig. 4. — Droites de Fermi du spectre β^- de ${}^{80}_{35}Br$ obtenu avec le spectrographe à focalisation à 180°.

déformé qu'au-dessous de 250 kev. Cependant les sources utilisées pour l'étude du rapport $\frac{\beta^+}{\beta^-}$ étaient très épaisses. C'est pourquoi j'ai repris l'étude de la forme du spectre β^- avec des sources beaucoup plus minces (épaisseur $< 0{,}2\ mg/cm^2$ posées sur support de formvar de $35\ \mu g/cm^2$) afin d'examiner l'influence de l'épaisseur de la source sur le décollement obtenu.

Le spectre β^- était relevé de façon à ce que des raies de conversion éventuelles n'échappent pas à l'observation. L'étude portait particulièrement sur le domaine d'énergie situé au delà du spectre β^- de ${}^{82}_{35}Br$.

Les courbes de Fermi obtenues pour diverses séries de mesures relatives à des épaisseurs de sources allant de $5\ mg/cm^2$ à $0{,}2\ mg/cm^2$ sont reproduite figure 4. Toutes présentent un décollement par

rapport à la droite, plus ou moins important aux basses énergies mais pour toutes, le point de décollement se trouve à 1,1 Mev ~.

Ceci indique donc que *le spectre β^- observé à l'aide du spectrographe à focalisation à 180° s'il est permis est complexe*, et qu'il a au moins deux composantes. L'énergie du second spectre étant $E_{\beta^-_{2\,max}} \simeq 1{,}1$ Mev.

Les intensités relatives des deux composantes étant 85 p. 100 pour le premier spectre et 15 p. 100 pour le second.

Les valeurs des produits *ft* se rapportant à ces deux transitions sont 4×10^5 et $1{,}8 \times 10^4$; elles indiquent des transitions permises.

Ceci suggère l'hypothèse de l'existence d'un niveau excité situé à 1 Mev environ au-dessus du niveau fondamental dans $^{80}_{36}$Kr (fig. 5).

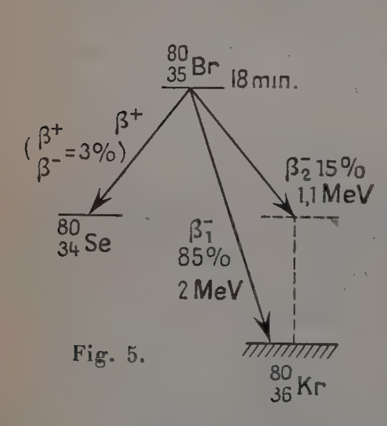


Fig. 5.

Le spin et la parité de ce premier niveau excité d'un noyau pair-pair étant 2 +.

Une transition β^- à un tel niveau est permise, ce qui confirme les indications données par les valeurs des produits *ft*.

Mais cette hypothèse n'est appuyée :

— ni par les renseignements donnés jusqu'alors par les études sur le rayonnement γ accompagnant la désintégration du $^{80}_{35}$Br (voir plus loin) ;

— ni par une première recherche des γ dont je parlerai par la suite ;

— ni enfin, par l'existence d'électrons de conversion.

Il n'est, par ailleurs, pas possible d'avoir d'autres renseignements sur les niveaux du $^{80}_{36}$Kr car son isobare de Z plus élevé : $^{80}_{37}$Rb n'existe pas.

C'est pourquoi, et afin d'éliminer l'hypothèse d'une déformation du spectre due au spectrographe utilisé j'ai repris, avec des sources de même nature que précédemment, l'étude du spectre de $^{80}_{35}$Br à l'aide d'un spectrographe à lentille magnétique épaisse [50].

Cet appareil, construit par P. Hubert, au Laboratoire de Synthèse Atomique d'Ivry [40] dont la chambre cylindrique a une longueur totale de 939 mm et un diamètre intérieur de 242 mm possède trois systèmes de diaphragmes destinés à des sources de 2 mm, 6 mm et 10 mm de diamètre et permet d'obtenir par ces trois cas les pouvoirs de résolution et collecteur suivants :

Système de diaphragmes	Diamètre de la source	Pouvoir de résolution	Pouvoir collecteur
1	2 mm	$0{,}6 \times 10^{-2}$	$1{,}4 \times 10^{-2}$
2	6 mm	2×10^{-2}	$1{,}85 \times 10^{-2}$
3	10 mm	$3{,}4 \times 10^{-2}$	$1{,}95 \times 10^{-2}$

La description détaillée de l'appareillage est donnée dans [40]; le détecteur est un compteur cloche dont la fenêtre a 25 mm de diamètre.

La luminosité de ce spectrographe beaucoup plus grande que celle du spectrographe à focalisation semi-circulaire décrit plus haut, permet, pour des corps de même activité spécifique d'utiliser des sources de masse superficielle beaucoup plus petite ; il est donc très indiqué pour l'étude précise de la forme des spectres β. Son grand pouvoir collecteur facilite également l'étude des photons peu intenses par la recherche des électrons secondaires.

Etude au spectromètre à lentille magnétique épaisse. — L'ouverture des diaphragmes utilisée correspondait à une résolution de 3 p. 100.

L'appareil était muni d'un diaphragme hélicoïdal éliminant les β^+ et dans lequel la diffusion ne déformait pas le spectre de plus de 1 p. 100.

La source était de même nature que lors des expériences précédentes. Son épaisseur était $< 0{,}01$ mg/cm² et celle de son support était de l'ordre de 30 μg/cm². De telles valeurs assurent [113] qu'au-dessus de 100 kev le spectre β n'est perturbé ni par l'épaisseur de la source ni par la diffusion en arrière sur le support.

Le détecteur était un compteur cloche dont la fenêtre était constituée par une feuille d'Al de 7 mg/cm².

Le spectre β^- obtenu dans ces conditions, compte tenu de la correction due à l'épaisseur de la fenêtre est reproduit sur la figure 3*b*. Sa comparaison avec le spectre obtenu avec le spectrographe à focalisation à 180° montre que :

— les énergies maxima sont voisines $E_{\beta_{max}} = (1{,}99 \pm 0{,}01)$ Mev pour le spectrographe à lentille magnétique et $(2{,}11 \pm 0{,}01)$ Mev pour le spectrographe à focalisation à 180°.

Les spectres coïncident jusqu'à 4 500 Hρ (930 kev) au-dessus de cette valeur, le spectre obtenu avec le spectrographe à focalisation à 180° se place nettement au-dessus de l'autre. Cependant, dans les deux cas, la décomposition de Fermi indique l'existence d'au moins

deux spectres : le second ayant une limite supérieure d'énergie $E_{\beta_{max}} = 1,1$ Mev ; les intensités relatives étant telles que :

$$I_{\beta_1^-} = 85 \text{ p. } 100$$
$$I_{\beta_2^-} = 15 \text{ p. } 100.$$

L'étude du spectre β^- de $^{80}_{35}Br$ au spectromètre à lentille magnétique confirme donc celle faite à l'aide du spectrographe à 180°.

Le spectre β^- de $^{80}_{35}Br$, s'il est permis, est complexe.

L'écart entre les deux formes de spectre et la valeur de

$$E_{\beta_{max}} \left(\frac{\Delta E_{max}}{E_{max}} \simeq 6 \pm 1 \text{ p. } 100 \right)$$

peut sans doute s'expliquer par la résolution et la forme des raies données par les deux appareils. L'évaluation de la correction, due au pouvoir de résolution, à apporter aux formes de spectres β a été faite par Owen et Primakoff [83] pour les spectrographes à focalisation à 180° et par T. Yuasa et L. Feuvrais [115] pour les spectrographes à lentille magnétique. De tels écarts ont été observés dans le cas d'autres radioéléments. Ils se produisent toujours dans le même sens : les spectrographes à focalisation à 180° donnant une énergie maximum légèrement supérieure.

Les raies étant plus symétriques pour le spectrographe à lentille magnétique on peut penser que cet appareil donne une forme plus correcte.

La forme du spectre β^- se trouve confirmée par les résultats de Fultz et Pool [33] donnant une forme analogue, avec un excès d'électrons mous et trois composantes :

$$E_{\beta^-_{1\,max}} = (1,97 \pm 0,03) \text{ Mev } (80 \text{ p. } 100)$$
$$E_{\beta^-_{2\,max}} = 1,1 \text{ Mev } (11 \text{ p. } 100)$$
$$E_{\beta^-_{3\,max}} = 0,7 \text{ Mev } (9 \text{ p. } 100).$$

Comparaison avec les formes théoriques possibles. — On a vu que la transition β^- de $^{80}_{35}Br$ au niveau fondamental du $^{80}_{36}Kr$ se classe, d'après la valeur du produit ft, dans les transitions permises.

On sait également que le changement de spin invoqué dans cette transition est très probablement $\Delta J = 1$, mais on ne sait rien de précis sur le changement de parité. Si ce dernier existe, la transition n'est plus permise, mais interdite du premier ordre ($\Delta J = 1$, oui) et la forme du spectre β^- n'est pas définie dans ce cas.

D'autre part, la possibilité d'un changement de spin $\Delta J = 2$ n'est pas exclue totalement.

J'ai donc comparé la forme expérimentale du spectre aux formes théoriques :

S_0 permise ($\Delta J = 0, 1$; non),

S_1 interdite du 1er ordre ($\Delta J = 2$, oui).

La figure 6 illustre cette comparaison.

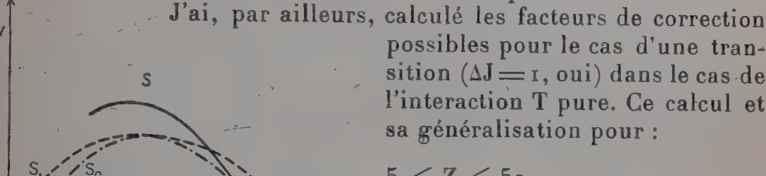


Fig. 6. — Formes du spectre β− de ${}^{80}_{35}$Br :

S_0 : permise.

S_1 : interdite d'ordre 1 ($\Delta J = 2$, oui).

S : expérimentale.

J'ai, par ailleurs, calculé les facteurs de correction possibles pour le cas d'une transition ($\Delta J = 1$, oui) dans le cas de l'interaction T pure. Ce calcul et sa généralisation pour :

$$5 \leqslant Z \leqslant 50$$
$$\text{et} \quad 250 \text{ kev} \leqslant E_{max} \leqslant 3 \text{ Mev}$$

fait l'objet d'un article [53] où la méthode de calcul est exposée en détail. Ces calculs ont été faits en utilisant les expressions de Nataf [80] [81] ne différant de celles de Konopinski et Uhlenbeck [47] ou de Greuling [35] que par des termes tout à fait négligeables. Le résultat est que, pour l'interaction T, la forme des spectres β correspondant aux transitions ($\Delta J = 1$, oui) diffère peu de la forme permise. Ceci est en accord avec les résultats de Sliv [108]. Le résultat montre que les formes possibles d'une telle transition sont très voisines de la forme permise (fig. 7).

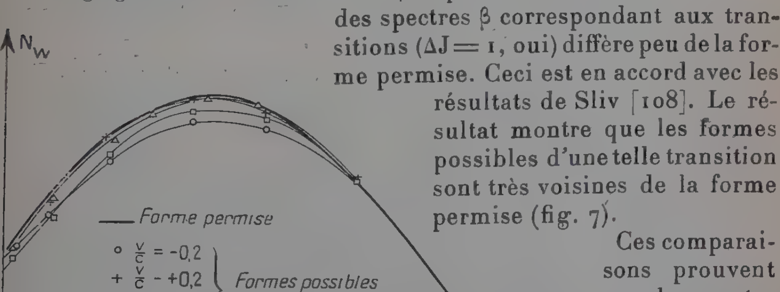


Fig. 7. — Formes théoriques possibles pour le cas ($\Delta J = 1$, oui), du spectre β− de ${}^{80}_{35}$Br.

Ces comparaisons prouvent que le spectre β− de ${}^{80}_{35}$Br, coïncidant avec S_0 puis $E_{\beta max}$ jusqu'à 1,1 Mev a d'après l'analyse de Fermi :

une forme de spectre permise et complexe.

Etude du rayonnement γ de $^{80}_{35}$Br. — Les connaissances sur le rayonnement γ, tirées des études antérieures, relativement anciennes et faisant toutes appel aux méthodes d'absorption, étaient peu précises :

— Snell [110] observe un rayonnement γ de faible intensité d'énergie $<$ 500 kev, accompagnant la désintégration du $^{80}_{35}$Br (18 min) ; mais ne voit aucun γ relatif au $^{80}_{35}$Br (4,4 h).

— Buck [16] pense que l'énergie de ce rayonnement est encore plus faible.

— Devault et Libby [21], par contre, l'estiment supérieur à 600 kev.

Afin de vérifier les conclusions de l'analyse de Fermi du spectre β^-, il était important d'examiner si ce rayonnement correspondait aux γ d'annihilation des β^+ du $^{80}_{35}$Br et s'il n'existait pas de γ d'énergie correspondant à celle du niveau excité de $^{80}_{35}$Kr, déduite de la décomposition du spectre β^- : soit $\sim$ 1 Mev.

Etude du spectre d'électrons secondaires. — Une première recherche [41] a été effectuée par l'étude, au spectromètre à lentille magnétique épaisse, du spectre des électrons secondaires, émis par des sources de même nature que précédemment.

Le pouvoir de résolution utilisé était de 3,3 p. 100 et le pouvoir collecteur : 2,5 p. 100.

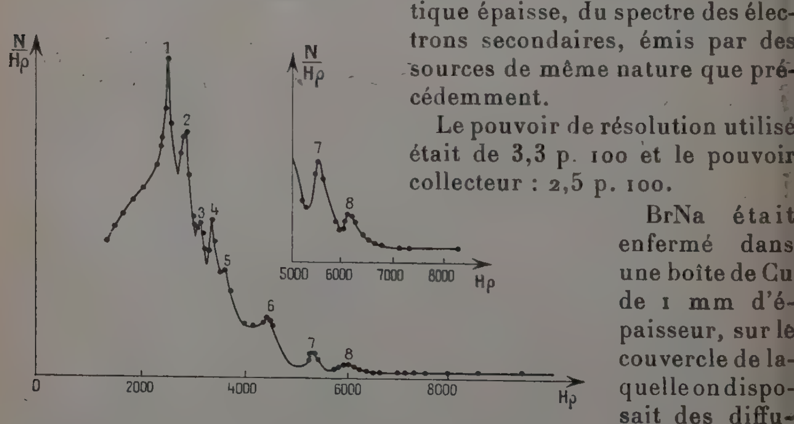


Fig. 8. — Spectre photoélectrique des γ du $^{82}_{35}$Br.

BrNa était enfermé dans une boîte de Cu de 1 mm d'épaisseur, sur le couvercle de laquelle on disposait des diffuseurs de Pb de 113 mg/cm², 56 mg/cm² et d'Au de 20 mg/cm². Une telle source avait 10 mm de diamètre.

La figure 8 reproduit le spectre obtenu avec le diffuseur de Pb de 56 mg/cm². Les sept premiers pics correspondent aux 7 raies γ de $^{82}_{35}$Br déjà connues [102] :

$$E_\gamma : 547, 615, 682, 752, 822, 1\,026, 1\,306 \text{ kev.}$$

Le huitième (1 453 $\pm$ 6 kev) n'était pas encore signalé.

L'analyse de ce spectre montre que la présence de ${}^{82}_{35}$Br, dont l'intensité, en nombre de désintégrations est inférieure à 10 p. 100 de l'intensité du mélange ${}^{80}_{35}$Br + ${}^{82}_{35}$Br, pour le temps d'irradiation utilisé, rend pratiquement impossible toute étude du rayonnement γ de ${}^{80}_{35}$Br au-dessous de 4 300 Hρ (875 kev).

Par contre l'étude de la région des trois derniers pics ($E_\gamma \geqslant$ 1 000 kev) indique que :

— la huitième raie (1 453 kev) quatre fois moins intense que la septième, a une période de (35 ± 1) heures et appartient à la désintégration du ${}^{82}_{35}$Br ;

— il n'apparaît pas, dans cette recherche de raie γ d'énergie ⩾ 1 Mev, appartenant à la désintégration de ${}^{80}_{35}$Br.

Une limite supérieure d'intensité de γ de cette énergie serait de moins de 2 p. 100 par désintégration de ${}^{80}_{35}$Br.

Etude des coïncidences β — γ. — L'étude des coïncidences β — γ était susceptible d'apporter quelques renseignements sur la complexité du spectre β^-. J'ai appliqué à cet effet la méthode classique des coïncidences β — γ alliée à la sélection d'énergie par absorption. Le dispositif utilisé est schématisé figure 9. Il comprend essentiellement un compteur cloche à fenêtre de mica de 28 mm de diamètre de 4,5 mg/cm² et un compteur γ de forme toroïdale analogue à celui de Siegbahn [103] construit à cet effet et muni d'une fenêtre d'Al de 2 mm d'épaisseur, recouverte d'une feuille de Pb de 1 mm d'épaisseur. Un tel compteur présente sur un compteur Geiger cylindrique ordinaire, placé derrière la source, l'avantage, pour un même angle solide, d'être placé assez loin de la source pour éviter les fausses coïncidences.

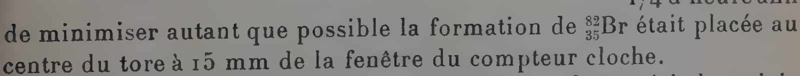


Fig. 9. — Dispositif de mesures des coïncidences β-γ.

Les β étaient sélectionnés en énergie à l'aide d'écrans en Al interposés entre la source et le compteur cloche.

La source, toujours de même nature, obtenue par irradiation de 1/4 d'heure afin de minimiser autant que possible la formation de ${}^{82}_{35}$Br était placée au centre du tore à 15 mm de la fenêtre du compteur cloche.

Les coïncidences β — γ ont été étudiées et leur période suivie pendant 50 heures, pour un absorbant nul et pour un absorbant

correspondant à un parcours d'électrons d'énergie supérieure (800 kev à ceux de $^{82}_{35}$Br (460 kev).

Le résultat de ces mesures est le suivant :

— Pour un absorbant nul, la période des coïncidences $\beta - \gamma$, trouvée égale à celle de $^{82}_{35}$Br, conduit à estimer à moins de 10 p. 100 l'intensité des coïncidences $\beta - \gamma$ dues à $^{80}_{35}$Br, dans la source utilisée.

— En ce qui concerne les coïncidences observées avec l'absorbant d'Al, la période paraît également être celle de $^{82}_{35}$Br, mais l'erreur, dans ce cas, due au très petit nombre de coups comptés, devient très grande et rend très délicate toute interprétation qualitative des résultats. Il est très possible que ces coïncidences soient dues aux cascades $\gamma - \gamma$ dans $^{82}_{35}$Br : l'effet γ dans l'écran n'étant pas négligeable, alors que la transmission du groupe β^- de $^{80}_{35}$Br est très réduite. De telles coïncidences pouvant alors masquer des coïncidences éventuelles $\beta - \gamma$ du $^{80}_{35}$Br.

— Notons que des mesures de coïncidences $\beta - \gamma$ prises avec le spectromètre à lentille magnétique épaisse, les γ étant comptés par deux compteurs Geiger placés derrière la source avaient également conduit à des résultats très imprécis.

Il apparaît donc que dans ces premières recherches aucun élément positif n'a pu être obtenu en ce qui concerne la complexité du spectre β^-.

Ceci est dû, sans doute, aux méthodes utilisées : faible efficacité et défaut de sélection en énergie pour les γ, absorption dans les écrans, limitant la précision en fin de parcours des β, mais aussi, et en très grande partie *à la présence de* $^{82}_{53}$Br *dans la source, dont l'effet peut se traduire par une apparente diminution de l'intensité relative de l'embranchement éventuel* β^- *de* $^{80}_{35}$Br.

On peut, sans doute, conclure d'après ces résultats à l'incapacité d'étudier, par la méthode des coïncidences $\beta - \gamma$, sans sélection des γ, un embranchement β de faible intensité.

Absorption d'électrons secondaires de $^{80}_{35}$Br ***(18 min).*** — Des renseignements plus précis pouvaient être obtenus en éliminant $^{83}_{35}$Br.

Il a été possible d'obtenir une source de $^{80}_{35}$Br (18 min) formée à partir de $^{80}_{35}$Br* (4,4 h) préparée par M. Kayas [43] par la méthode de séparation physique des isomères nucléaires.

Une telle source a malheureusement l'inconvénient d'être très épaisse et de nécessiter une préparation de 1 heure environ après irradiation. Il est d'autre part plus aisé pour des mesures longues d'étudier $^{80}_{35}$Br en équilibre avec $^{80}_{35}$Br* (4,4 h).

Cette source, de période 18 min pure, a été étudiée dans un dispositif constitué essentiellement de deux compteurs Geiger et d'écrans

d'Al d'après [19], permettant l'étude de l'absorption en coïncidence des électrons secondaires schématisé figure 10*a* et étalonné à l'aide des rayonnements γ de : ^{198}Au (0,411 Mev), des γ d'annihilation des β^+ de ^{61}Cu (0,511 Mev), des γ de ^{60}Co (1,16 Mev), de ThC″ (2,62 Mev) et du ^{24}Na (2,8 Mev).

La courbe obtenue, figure 10*b*, est très proche de celle relative aux γ d'annihilation du ^{61}Cu. *La désintégration de* $^{80}_{35}$Br *(18 min) s'accompagne donc de l'émission d'un rayonnement* γ *d'énergie*

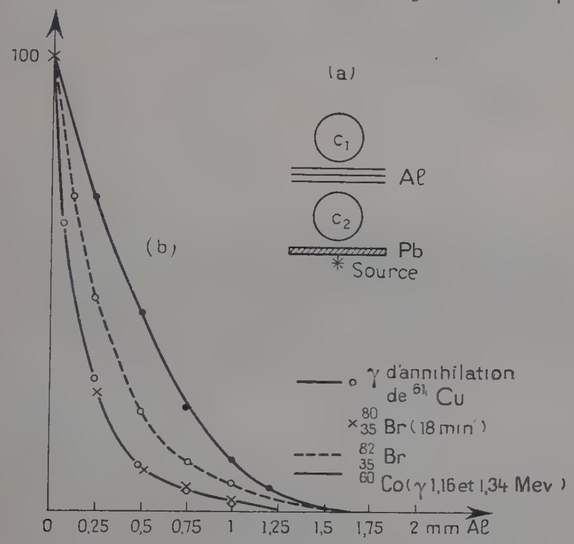


Fig. 10.

a) Dispositif utilisé.
b) Courbes d'absorption d'électrons secondaires.

∼ 500 kev, aucun rayonnement d'énergie ⩾ 900 kev n'apparaissant ici encore.

L'évaluation de l'intensité de ce rayonnement a été effectuée par comparaison avec celui de la source de ^{61}Cu, bien que celle-ci soit d'un aspect très différent ; elle conduit au résultat qualitatif suivant :

Le rayonnement de 500 kev observé semble avoir une intensité environ deux fois plus importante que celle à laquelle on aurait pu s'attendre, avec le dispositif donné, pour les γ d'annihilation de l'embranchement β^+ du $^{80}_{35}$Br, c'est-à-dire que le nombre de γ d'énergie ∼ 500 kev qui pourraient accompagner la désintégration β^- de $^{80}_{35}$Br seraient dans une proportion ∼ 3 p. 100. Il n'est d'ailleurs pas non plus possible d'affirmer que ces γ ne sont pas tous ceux de l'annihilation de l'embranchement β^+.

Afin d'obtenir des résultats quantitativement plus précis, il était essentiel d'obtenir une source de brome, séparé isotopiquement et d'utiliser un détecteur permettant de sélectionner l'énergie des γ.

Etude avec une source de Br ***séparée isotopiquement.*** — M. R. Bernas, à l'aide du séparateur électromagnétique d'isotopes, qu'il a réalisé au Commissariat à l'Energie atomique, a pu mettre au point la séparation du brome [8] ; 2 à 3 mg de $^{79}_{35}$Br ont été séparés. L'analyse isotopique de l'échantillon, déterminée à l'aide d'un spectromètre de masse, a donné la composition suivante :

$$^{79}_{35}\mathrm{Br} = 96 \text{ p. } 100 \,; \qquad ^{81}_{35}\mathrm{Br} = 4 \text{ p. } 100$$

(la composition naturelle étant : $^{79}_{35}$Br = 50,52 p. 100 ; $^{81}_{35}$Br = 49,48 p. 100). $^{79}_{35}$Br, recueilli sur une électrode d'Al était précipité à l'état de bromure d'ammonium (cette préparation chimique était assurée par Mlle Beydon), puis irradié aux neutrons du réacteur à uranium de Châtillon. La participation du $^{82}_{35}$Br, en activité totale, des sources ainsi obtenues était de 1 p. 100 à la fin de l'irradiation.

L'étude du rayonnement γ a été faite en collaboration avec Mme Hélène Langevin, en utilisant un spectromètre à scintillations, comprenant un cristal de NaI (Tl) d'environ 2,5 cm de diamètre et de 2,5 cm de hauteur, un photomultiplicateur 5 311, un amplificateur et un sélecteur à une bande variable, construit au Laboratoire de Physique et Chimie nucléaires du Collège de France par MM. Allart, Corbé et Michel Langevin.

Une première étude faite avec une source en équilibre avec $^{80}_{35}$Br* (4,4 h) portait surtout sur le domaine d'énergie > 800 kev [51].

Le rayonnement γ observé a été comparé à celui d'une source de $^{22}_{11}$Na d'intensité 1,2 fois celle de la source de Br utilisée dans les mêmes conditions, c'est-à-dire mise en sandwich entre deux écrans de Pb afin de favoriser l'annihilation dont les γ pouvaient servir de repère. La période des points a été suivie et la participation de $^{82}_{35}$Br évaluée. On constate l'existence d'une raie assez étalée dans la région de 500 kev (fig. 11*a*). Cette bosse comparée au pic de 511 kev du ^{22}Na compte tenu des intensités des sources indique, en ordre de grandeur, une intensité correspondant à l'embranchement β^+.

L'analyse du spectre au-dessus de 800 kev indique comme limite supérieure d'intensité de γ énergiques par désintégration β^- de $^{80}_{35}$Br :

$$\frac{N_\gamma \text{ énergique}}{N_{\beta-}} \leqslant 3{,}5 \text{ p. } 100.$$

L'analyse des courbes de périodes pour des différentes bandes d'énergie obtenues à l'aide d'un sélecteur à 10 canaux construit au

Laboratoire de Physique et Chimie nucléaires [59] conduit à une valeur identique.

On voit que la participation de $^{82}_{35}$Br est très importante, même avec

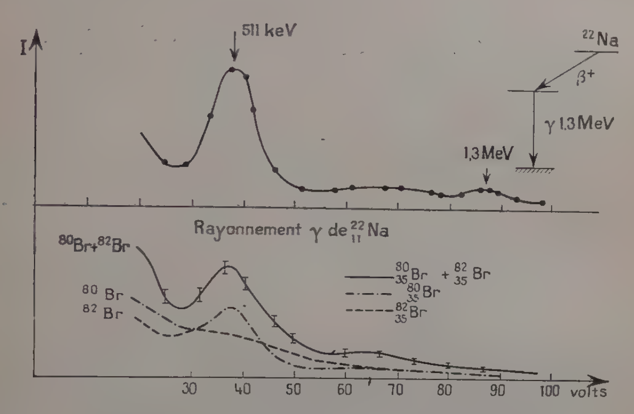


Fig. 11*a*. — Rayonnement γ de $^{80}_{35}$Br (4,4 h).

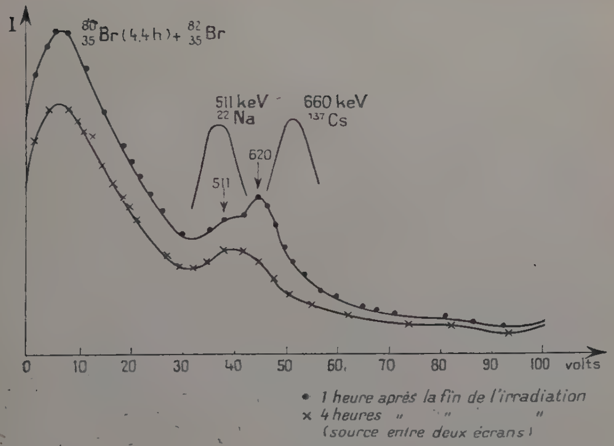


Fig. 11*b*. — Spectre γ de $^{80}_{35}$Br (4,4 h).

une source séparée de la sorte, au-dessous de 800 kev elle dépasse celle de $^{80}_{35}$Br et peut encore gêner l'étude de celui-ci.

Le fait, d'une part, que le spectre β− de $^{80}_{35}$Br soit complexe, l'indication, d'autre part, fournie par la systématique des premiers niveaux

excités des noyaux pair-pair [87] [99] sur l'existence possible d'un niveau excité dans $^{80}_{36}$Kr, situé à environ 0,6 Mev, ont suggéré à Mme Sharff-Goldhaber, tenant compte de notre travail, de préciser la recherche des γ de $^{80}_{35}$Br dans ce domaine d'énergie, en utilisant un spectromètre à scintillations à grand pouvoir de résolution.

Si l'on considère les sections efficaces de formation des $^{82}_{35}$Br (35 h); $^{80}_{35}$Br* (4,4 h) et $^{80}_{35}$Br (18 min) :

$$\sigma^{82}_{35}\text{Br} = 1,1 \times 10^{-24}\ \text{cm}^2$$
$$\sigma^{80}_{35}\text{Br}^* = 1,5 \times 10^{-24}\ \text{cm}^2$$
$$\sigma^{80}_{35}\text{Br} = 4,5 \times 10^{-24}\ \text{cm}^2$$

on constate que la participation de $^{82}_{33}$Br peut être encore considérablement réduite en étudiant le $^{80}_{35}$Br (18 min) formé directement, et non pas à partir de $^{80}_{35}$Br* (4.4 h).

Cependant, une telle étude ne peut se faire qu'avec des irradiations brèves et avant que le $^{80}_{35}$Br (18 min) n'ait décru, c'est-à-dire à proximité du lieu d'irradiation et dans un flux de neutrons intense.

C'est d'ailleurs dans ces conditions que s'est placée Mme Sharff-Goldhaber [100].

L'irradiation, pendant une seconde, de 1 mg de NH_4Br, non séparé isotopiquement, au réacteur de Brookhaven lui a permis d'obtenir une intensité suffisante de $^{80}_{35}$Br (18 min). Un pic γ de (620 ± 10 kev), de période 18 minutes, a ainsi été mis en évidence en plus des γ d'annihilation. Son intensité étant estimée $\sim (9 \pm 2)$ p. 100. Des coïncidences β-$\gamma_{620\ \text{kev}}$ de période 18 minutes confirmèrent que ce rayonnement suivait une composante β^-, leur intensité indiquant la complexité du spectre β^-. Le spin du niveau excité de 620 kev de $^{80}_{36}$Kr étant très probablement $2+$, en accord avec la possibilité $(1+)$ pour le niveau fondamental de $^{80}_{35}$Br et les valeurs des produits *ft* déduites de la décomposition du spectre β^-.

Le service de la pile de Châtillon ayant, à cette époque, mis au point le fonctionnement de Zoé à grande puissance (150 kwatts soit un flux de neutrons de $\sim 10^{12}$ n/cm²/sec dans le canal central) nous pouvions espérer, avec notre petite quantité ($\sim$ 1 mg) de $^{79}_{35}$Br séparé isotopiquement, obtenir une intensité importante en $^{80}_{35}$Br (18 min) formé directement.

Les rapports des trois bromes actifs étant, dans ces conditions :

— Pour une minute d'irradiation :

$$\frac{^{80}\text{Br (18 min)}}{^{80}\text{Br}^*\text{ (4,4 h)}} \sim 44 \qquad \frac{^{80}\text{Br (18 min)}}{^{82}\text{Br (35 h)}} \sim 7\,300.$$

— Pour une heure d'irradiation :

$$\frac{^{80}_{35}\text{Br (18 min)}}{^{80}_{35}\text{Br}^*\text{ (4,4 h)}} \sim 18,8 \qquad \frac{^{80}\text{Br (18 min)}}{^{82}\text{Br (35 h)}} \sim 2\,700.$$

Ayant obtenu l'autorisation de faire nos mesures à Châtillon même, nous avons donc repris l'étude du rayonnement γ de $^{80}_{35}$Br afin de comparer les résultats observés avec $^{80}_{35}$Br (18 min) formé directement et celui provenant du 4,4 heures ; et de voir si un autre γ de 300 kev ∼ n'était pas présent en cascade avec celui de 620 kev [52].

Les irradiations à grande puissance ont été dirigées par M. Baugé et assurées par M. Viennot, du service de la pile de Châtillon.

Le spectromètre à scintillations utilisé était le même que précédemment, mais avec un pouvoir de résolution amélioré quoique encore très nettement inférieur à celui de Mme Sharff-Goldhaber [100].

NH_4Br était déposé sur une feuille de polystyrène. Ce support avait été choisi après vérification préalable de l'activité produite dans une telle feuille pour des irradiations analogues à celles auxquelles $BrNH_4$ devait être soumis. L'activité en γ de période inférieure à 10 minutes est très peu intense, contrairement à celles produites dans le mica ou le formvar, et est négligeable par rapport à l'intensité de la source.

Cette source était soumise pendant 15 minutes au flux de neutrons de la pile fonctionnant à 150 kwatts. Un écran (feuille d'Al ou d'Ag d'épaisseur 1 g/cm²) absorbant les β était interposé entre la source et le cristal de INa (Tl).

Le spectre était relevé 5 minutes après la fin de l'irradiation et sa période suivie.

Nous avons observé, liées à la période de 18 minutes, deux raies γ de 511 kev et 620 kev, en accord avec les résultats de Mme Sharff-Goldhaber [100].

Les mêmes raies apparaissent dans le spectre γ du $^{80}_{35}$Br (4,4 h) relevé 1,5 heure après la fin d'une irradiation de 1 heure, c'est-à-dire après décroissance du Br (18 min) formé directement, mais beaucoup moins nettement du fait de la présence du fond Compton intense des 8 raies γ de $^{82}_{35}$Br (35 h) et, ceci, malgré la séparation isotopique.

En se replaçant dans les conditions de la recherche précédente (p. 25), c'est-à-dire 4 heures après la fin de l'irradiation, source en sandwich entre deux écrans, le spectre ne présente plus qu'un seul maximum vers 500 kev ; l'annihilation a été favorisée, le fond de $^{82}_{35}$Br est devenu très important et difficile à déduire. La figure 11 illustre ces derniers résultats.

L'analyse des spectres observés ne permet pas de mettre en évidence d'autres raies γ liées à la désintégration du $^{80}_{35}$Br (18 min). La période du fond énergique confirme les résultats antérieurs indiquant 3,5 p. 100 par désintégration comme limite supérieure de son intensité.

Ainsi donc un rayonnement γ de 620 kev accompagne la désintégration de $^{80}_{35}$Br (18 min). Il place, en bon accord avec les prévisions sur les états excités des noyaux pair-pair, le premier niveau excité de $^{80}_{36}$Kr.

Cependant son énergie et son intensité ne sont pas en accord avec les indications données par l'analyse du spectre β^- : énergie du niveau excité 900 kev ~ auquel aboutit un embranchement β^+ d'intensité 15 p. 100.

Etude du spectre de coïncidences β-γ. — L'écart entre les valeurs ainsi obtenues pour l'énergie du premier niveau excité étant supérieur à l'erreur que l'on peut admettre à première vue, dans la décomposition par la méthode des droites de Fermi du spectre β^- (fig. 4), il m'a paru intéressant d'observer directement la composante du spectre β^- qui se trouve en coïncidence avec le rayonnement de 620 kev.

La seule méthode d'observation directe des spectres partiels est la spectroscopie des coïncidences.

Spectrométrie des coïncidences β-γ. — Alliant à un spectromètre β soit un compteur Geiger placé près de la source, soit, mieux, un

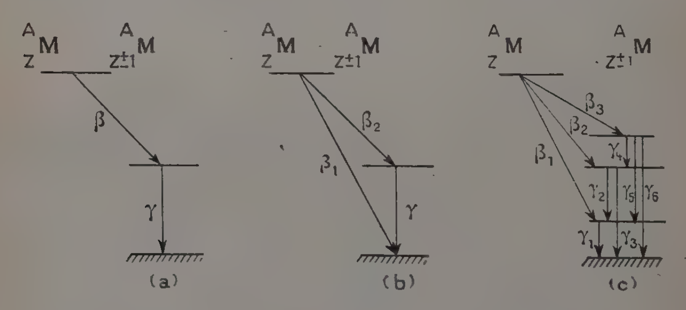


Fig. 12. — Types de schémas de désintégration.

compteur à scintillations monté en coïncidences avec le détecteur du spectromètre β, on peut ne relever que ceux des rayons β dont l'émission est suivie de celle d'un rayonnement γ donné. On obtient ainsi le spectre de coïncidences β-γ qui a la forme de la composante β, suivie du γ sélectionné. Si l'on connaît l'efficacité γ il est possible de ramener ce spectre partiel à l'échelle du spectre total ; en le déduisant de celui-ci on obtient, dans le cas d'une transition β du type de la figure 12*b*, la forme du spectre β de la transition β conduisant au niveau fondamental du noyau final.

Spectrométrie des coïncidences β-e^-. — Lorsque la désintégration β est plus complexe et comporte plusieurs γ d'énergie voisine (fig. 12*c*), il devient difficile de sélectionner les γ. Dans ce cas, la méthode la plus appropriée pour l'observation des composantes β consiste à utiliser deux spectromètres, l'un sélectionnant les β, l'autre réglé de

telle sorte qu'il compte les électrons de conversion ou les électrons secondaires du γ qui suit la composante β que l'on veut observer. En faisant varier le champ magnétique du premier spectromètre on peut relever le spectre de coïncidences qui a la forme de la composante étudiée.

A l'heure actuelle, la technique de la spectrométrie des coïncidences β-e⁻ se développe ; il existe déjà plusieurs types de ces appareils [4] [7] [27] [36] [76] [103]

La méthode de spectroscopie des coïncidences permet donc l'étude directe de la forme des composantes des spectres β. Elle permet également d'établir les relations entre les β et les γ émis lors d'une désintégration et permet ainsi l'élaboration exacte des schémas de niveaux nucléaires.

Cependant, les difficultés de cette méthode limitent à l'heure actuelle son utilisation. Elle nécessite, en effet, tout d'abord de connaître les éléments principaux de la désintégration et de déterminer l'existence et l'énergie des γ émis.

L'appareillage est, en outre, complexe, en particulier dans le cas des coïncidences β-e⁻, où deux spectrographes sont nécessaires.

Mais la principale difficulté provient de la présence des coïncidences fortuites. Le nombre de coïncidences vraies croît en effet proportionnellement à l'intensité de la source utilisée alors que les fortuites croissent comme le carré de cette intensité. On a donc intérêt dans des mesures de coïncidences à diminuer, autant que possible, l'intensité de la source utilisée. Pour réduire les erreurs statistiques, il faut alors faire des mesures longues, ce qui nécessite une grande stabilité de l'appareillage.

Le nombre de coïncidences étant proportionnel au temps de résolution du détecteur de coïncidences : τ, on a intérêt à se servir de compteurs permettant l'utilisation d'un temps de résolution le plus court possible. Les cristaux à scintillations (cristal à anthracène pour les β, INa (Tl) pour les γ, par exemple) dont la technique connaît actuellement un plein développement permettent d'utiliser un temps de résolution de 10^{-8} seconde. Malheureusement, à l'heure actuelle, en France, il n'existe pas encore beaucoup d'appareillages électroniques ayant un tel temps de résolution.

Le nombre de coïncidences étant également proportionnel aux angles solides utilisés on a intérêt à les choisir les plus grands possible et de faire des mesures avec un spectromètre n'ayant pas un pouvoir de résolution trop petit.

Dispositif utilisé. — J'ai utilisé, pour l'étude du spectre β-γ du $^{80}_{35}Br$, le spectromètre du type Slätis-Siegbahn du laboratoire de Physique et Chimie nucléaires du Collège de France dont la grande luminosité et le pouvoir de résolution ainsi que la position très critique de la

source et la très faible intensité du champ magnétique à l'arrière des pièces polaires se prêtaient à de bonnes mesures en coïncidences.

Les caractéristiques essentielles de cet appareil [105] sont résumées dans le tableau suivant :

Ouverture des diaphragmes	Diamètre de la source	Pouvoir de résolution	Pouvoir collecteur
Minimum	2 mm	$1,7 \times 10^{-2}$	
Maximum	5 mm	5 p 100	8×10^{-2}

Le détecteur est pour cet appareil un compteur Geiger à fenêtre latérale de 8 mm de diamètre.

Ce spectromètre β, type Slätis-Siegbahn, était associé à un spectromètre à scintillations dans un montage pour mesurer en coïncidences, décrit dans [72], effectué par N. Marty et testé à l'aide de ^{198}Au.

Le spectromètre γ consistait essentiellement en plus du cristal d'un photomultiplicateur EMI type 5 311, d'un amplificateur et d'un sélecteur à une bande variable construit au laboratoire de Physique et Chimie nucléaires par MM. Allart, Corbé et M. Langevin [60]. Une ligne de retard réglable permettait de synchroniser les impulsions β et γ et les coïncidences β-γ étaient comptées après un amplificateur à coïncidences, ayant un temps de résolution $\tau = 4,6 \times 10^{-7}$ seconde. Les β et les γ étaient comptés simultanément, respectivement sur une échelle de 100 et une échelle de 1 000 construite par le Commissariat à l'Energie atomique.

J'ai effectué cette étude, en collaboration avec Mme Nadine Marty [54].

Le cristal de INa (Tl) utilisé, de 1,8 cm de diamètre et 2 cm de hauteur était placé 1 cm derrière la source.

Celle-ci était la même que celle qui avait servi à l'étude du rayonnement γ de 620 kev, c'est-à-dire $^{79}_{35}$Br enrichi isotopiquement, sous forme de $BrNH_4$, placé sur une feuille de polystyrène de 1 mg/cm^2 (dimension du dépôt $\sim$ 1 cm de diamètre, épaisseur $\sim$ 1 mg/cm^2).

Cette source était irradiée pendant 1 heure dans le flux de neutrons de la pile de Châtillon fonctionnant à 150 kwatts.

Ici aussi, l'activité du polystyrène irradié dans les mêmes conditions a été vérifiée : elle est tout à fait négligeable en β (nous avons vu, plus haut, que l'activité en γ est très faible et avec une période $<$ 10 min).

La sélection en γ permettait de ne compter que les électrons secondaires (Compton et photoélectrique) du γ de 620 kev, d'énergie comprise entre 200 et 620 kev.

Le taux de comptage, dans ce domaine d'énergie, dû au $^{82}_{35}$Br est, dans nos conditions de mesures, de l'ordre de 50 p. 100 du taux de comptage total.

Le diaphragme du spectromètre était à l'ouverture maximum, le pouvoir de résolution étant alors de 6 à 7 p. 100.

Nous commencions nos mesures 1 heure après la fin de l'irradiation

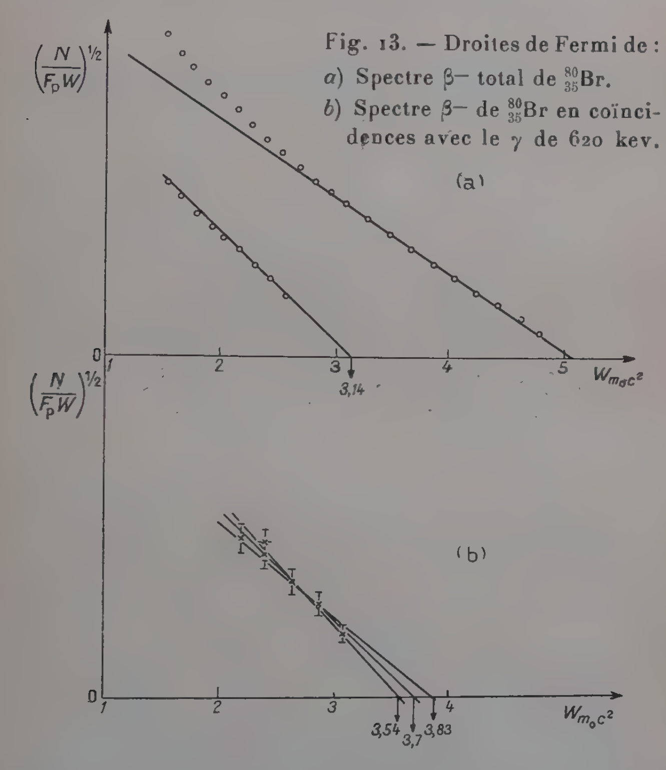


Fig. 13. — Droites de Fermi de :
a) Spectre β− total de $^{80}_{35}$Br.
b) Spectre β− de $^{80}_{35}$Br en coïncidences avec le γ de 620 kev.

et comptions le nombre de coïncidences β-γ par β, pour des énergies β comprises entre 600 et 1 200 kev, c'est-à-dire à partir d'une énergie supérieure à la valeur d'énergie maximum du spectre β− de $^{82}_{35}$Br (460 kev) et au delà de la valeur de l'énergie maximum de la composante β− indiquée par la décomposition de Fermi (1 100 kev).

Le nombre de coïncidences comptées était de 30 à 60 pour des mesures de l'ordre de 1 heure et, en moyenne, il dépassait de cinq fois le nombre des fortuites.

Il était ainsi possible d'après les valeurs $\frac{N_{\beta\text{-}\gamma}}{N_\beta}$ obtenues, connaissant la forme du spectre β− total, d'éliminer la correction due au temps et

d'obtenir la forme de la composante β^- en coïncidence avec le γ de 620 kev.

La figure 13 reproduit la droite de Fermi de cette composante. Les extrapolations possibles *permettent de situer son énergie maximum entre 1 300 et 1 450 kev, nettement au-dessus de la valeur 1 100 kev, obtenue à partir de la décomposition du spectre β^- total et en accord avec l'énergie de 620 kev pour le premier niveau excité de* $^{80}_{36}$Kr.

Conclusion. — Le schéma de désintégration du $^{80}_{35}$Br est, dans ces conditions, représenté figure 14 : $^{80}_{35}$Br (18 minutes) se désintègre par émission β^+, capture électronique et β^-. Le rapport $\frac{\beta+}{\beta-}$ est : 0,028. La désintégration β^- est complexe, la seconde composante β^- aboutissant au premier niveau excité de $^{80}_{36}$Kr est suivie de l'émission d'un γ de 620 kev. Ce schéma [1] diffère pour l'embranchement β^- de celui qu'avait suggéré la décomposition théorique du spectre β^- qui indiquait $\sim$ 900 kev comme énergie du premier niveau excité de $^{80}_{36}$Kr.

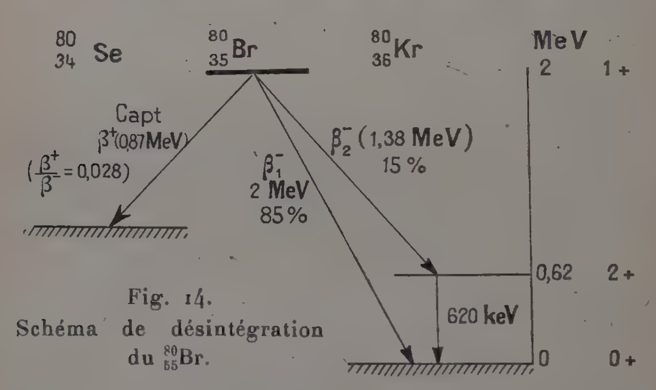


Fig. 14.
Schéma de désintégration du $^{80}_{35}$Br.

Il semble donc que, dans le cas où la seconde composante d'un spectre β a une énergie maximum relativement élevée et une intensité inférieure à 20 p. 100, il soit difficile de déterminer avec précision l'énergie du niveau excité auquel aboutit cette composante en utilisant la décomposition par la méthode des droites de Fermi.

Par contre, la spectrographie des coïncidences permet d'obtenir des indications plus précises.

[1] Dans une communication à l'American Physical Society, Lidofski et al. [63], reprenant à la suite de nos travaux et de ceux de Mme Sharff-Goldhaber l'étude de la désintégration du $^{80}_{35}$Br dans les mêmes conditions que dans leur première étude mais avec une source obtenue par séparation des isomères, confirment ce schéma.

CHAPITRE II

Formes des composantes du spectre β^- de $^{86}_{37}Rb$.

$^{86}_{37}Rb$ (19,5 j) est voisin, dans la table de Mendeleïef, du $^{80}_{35}Br$ et, comme celui-ci, se désintègre par émission β^-, pour donner un noyau pair-pair.

Les travaux publiés [38] s'accordent pour indiquer l'existence de deux groupes β^-; les intensités relatives et les énergies des deux composantes étant comparables à celles de $^{80}_{35}Br$ (fig. 15) :

$$E_{\beta_1^- \max} \sim 1\,770 \text{ kev } (85 \text{ p. } 100)$$
$$E_{\beta_2^- \max} \sim 750 \text{ kev } (15 \text{ p. } 100).$$

Ces analogies suggéraient l'intérêt d'examiner, dans ce cas, les indications données par l'analyse de Fermi du spectre β^- et de les comparer à celles tirées de l'étude du spectre de coïncidences β-γ afin de voir dans quelle mesure les conclusions auxquelles aboutissait l'étude de $^{80}_{35}Br$ s'appliquaient ici.

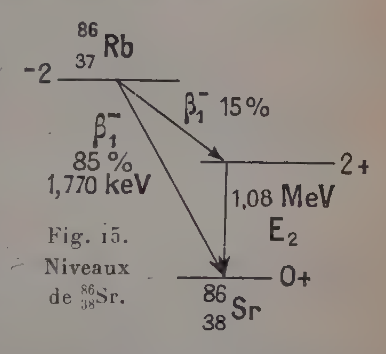


Fig. 15. Niveaux de $^{86}_{38}Sr$.

D'autre part, la composante β^- la plus énergique conduit au niveau fondamental de $^{86}_{38}Sr$ de spin 0 et de parité +. La forme de son spectre étant caractéristique d'une transition $\Delta J = 2$, oui, le spin et la parité du niveau fondamental de $^{86}_{37}Rb$ peuvent être 2 —, d'accord avec la valeur de spin ($I = 2$), mesurée par Bellamy [5], et la configuration $4f_{5/2} - 5g_{9/2}$, donnée par le modèle en couches.

La seconde composante ($E_{\beta_2^- \max} \sim 750$ kev) conduit au premier niveau excité de $^{86}_{38}Sr$ et est suivie de l'émission d'un γ de 1,08 Mev [64]. La nature de ce γ d'après les mesures de corrélations angulaires β-γ [37] est celle d'un quadrupôle électrique E_2, ce qui confirme les indications 2 + pour le spin et la parité du premier niveau excité des noyaux pair-pair [87] [99].

Dans ces conditions, la deuxième composante β^- pourrait correspondre à une transition ($\Delta J = 0$, oui) interdite du premier ordre, ce qui serait confirmé par l'existence de corrélations angulaires β-γ [37]. La forme de son spectre est donc intéressante à connaître avec précision.

La méthode de spectrographie des coïncidences β-γ que nous avions appliquée pour $^{80}_{35}Br$ était tout indiquée pour une telle étude.

Auteur	Méthode	Source	Limite inférieure du domaine d'énergie étudié	$E_{\beta_2^-}$ (kev)	$E_{\beta_1^-}$ (kev)	E γ
Muether et al. [78] (1950)	Spectromètre à lentille magnétique épaisse à coïncidences (compteur β anthracène).	Purifiée chimiquement 0,4 et 1 mg/cm² déposée par évaporation sous vide sur mica de 2 mg/cm².	100 kev	720 ± 10 kev Forme voisine de la forme permise		
Macklin et al. [65] (1951)	Spectromètre solénoïdal 10 p. 100 de résolution + cristal γ.	Déposée par évaporation sous vide.	?	670 ± 5 kev Forme permise	1 760 ± 10 kev forme α	
Macq [66] (1953)	Spectromètre β à lentille magnétique mince : résolution 5,5 p. 100, transmission 1 p. 100.	0,5 mg/cm² déposée sur mica (épaisseur ?).	350 kev	715 ± 20 kev	(1 760 ± 9) kev	(1 055 ± 4) kev
Pohm et al. [86] (1954)	Spectromètre à image intermédiaire 10 p. 100 transmission, résolution 5,5 p. 100. β comptés avec cristal anthracène. γ avec cristal INa (Tl).	2 mg/cm² sur support de formvar 40 μg/cm².	14 kev	(680 ± 16) kev 12 p. 100 Droite de Fermi rectiligne (718 ± 8) kev par soustraction de la courbe de Fermi du spectre total.	(1 770 ± 4) kev (28 p. 100) forme α	(1 080 ± 6) kev

Plusieurs auteurs avaient déjà mesuré le spectre de coïncidences β-γ [65] [66] [78] et parallèlement à nous [86] (avec une méthode tout à fait analogue).

Le tableau ci-contre résume les résultats publiés sur le spectre de coïncidences β-γ.

Ces études étaient faites avec des sources de Rb épaisses : la masse superficielle totale de la source et du support allant de 0,5 à 3 mg/cm².

Il était possible d'améliorer les conditions expérimentales en utilisant des sources minces et uniformes et une fenêtre de compteur permettant d'explorer le domaine des basses énergies. La forme du spectre de coïncidences β-γ pouvait donc être précisée dans cette région-là.

La difficulté d'une telle étude provient de la présence dans ${}^{86}_{37}Rb$ d'une impureté de ${}^{134}_{55}Cs$, très gênante, car la section efficace de formation de ${}^{134}_{55}Cs$ est $\sigma = 26 \times 10^{-24}$ cm², alors que celle du ${}^{86}_{37}Rb$ est $\sigma = 0{,}524 \times 10^{-24}$ cm². De plus, ${}^{134}_{55}Cs$ a une composante β^- molle ($E_{\beta^- \max} = 90$ kev) très intense masquant complètement la région de basse énergie et 9 raies γ dont les énergies s'échelonnent de 467 à 1 400 kev [2] [42].

Les auteurs qui avaient prêté attention à la pureté du ${}^{86}_{37}Rb$ utilisaient soit une purification chimique par précipitation du Cs, soit une séparation par colonne de résines échangeuses d'ions. Ce qui peut expliquer l'épaisseur des sources.

Il était essentiel d'obtenir des sources minces et parfaitement pures de ${}^{86}_{37}Rb$. M. M. Lederer a pu en obtenir par chromatographie sur papier [56].

Préparation du ${}^{86}_{37}Rb$. — Du chlorure de Rb a été irradié quatre semaines dans le flux de neutrons de la pile P2 de Saclay. ${}^{86}_{37}Rb$ obtenu avait une activité spécifique de 42 millicuries par gramme.

2 à 3 mg ont été purifiés par chromatographie sur papier par M. Michel Lederer.

L'analyse d'une bande témoin du papier filtre utilisé montrait une séparation complète Rb — Cs, sans perte de matière et ceci avec une impureté de Cs que l'on estime être en proportion inférieure à 1 p. 100 dans le chlorure de Rb irradié [56].

Le chlorure du Rb ainsi purifié était déposé sur un support de LC 600 d'épaisseur ~ 20 μg/cm² par sublimation à l'air d'après la méthode mise au point par M. Chemla [18] et qui assure une très bonne uniformité du dépôt. La source ainsi obtenue avait une épaisseur $< 0{,}1$ mg/cm², et un diamètre de 4 mm (une telle épaisseur peut influer sur la forme d'un spectre dans le domaine d'énergie < 100 kev) [113].

Dispositif utilisé. Etalonnage. — Les mesures ont été effectuées à l'aide du spectromètre du type Slätis-Siegbahn associé à un spectromètre à scintillations décrit Chapitre premier dans les mêmes conditions que pour l'étude du spectre de coïncidences β-γ du $^{80}_{35}Br$ mais avec une ouverture de diaphragmes plus petite, c'est-à-dire assurant une résolution meilleure : 4 p. 100 pour les mesures du spectre de coïncidences β-γ et 3 p. 100 pour le spectre β^-.

Le cristal était rapproché de la source (la distance source-cristal étant réduite à 5 mm). L'augmentation de l'angle solide γ compensant ainsi la faible efficacité du cristal pour des γ de 1,08 Mev.

L'étude proposée portant principalement sur la forme des composantes β^- et particulièrement dans le domaine des basses énergies, j'ai porté une attention particulière aux causes de déformation possibles : présence du cristal derrière la source, pouvoir de résolution, fenêtre du compteur.

Une première source de $^{86}_{37}Rb$ non purifiée m'a servi à examiner l'influence de la présence du cristal derrière la source ainsi que celle de la résolution sur la forme du spectre. La présence du $^{134}_{55}Cs$ facilitait d'ailleurs la comparaison des spectres relevés dans les différentes conditions : avec et sans cristal derrière la source puis avec différents pouvoirs de résolution.

Ces comparaisons indiquent que : ni la présence du cristal derrière la source, ni la résolution dans les conditions d'utilisation (c'est-à-dire avec une source de 4 mm de diamètre) ne déforment le spectre β^- de façon décelable au-dessus de 35 kev.

Influence de la fenêtre. — Il était intéressant de connaître également le domaine d'énergie où se fait sentir l'influence de la fenêtre de compteur utilisée (1 mg/cm²), qui transmet des électrons d'énergie $>$ 15 kev.

On peut faire cette évaluation à l'aide des résultats de Saxon [97] et de Chang [17]. Cependant cette influence des fenêtres de compteur dépend également de la géométrie de l'installation ; c'est pourquoi, il est préférable, pour des mesures précises, d'étalonner l'appareil utilisé.

Une bonne méthode consiste, par exemple, à relever le spectre β d'une transition simple permise en utilisant une source sans matière déposée sur un support très mince ; l'écart entre la forme expérimentale obtenue et la forme théorique du spectre β détermine la correction due au détecteur. Cette correction tient compte, en outre, de la variation éventuelle de l'efficacité pour les β en fonction de leur énergie qui peut se produire lorsqu'on utilise un compteur rempli à une pression très faible.

J'ai utilisé à cet effet une source de ^{60}Co pratiquement sans matière, déposée sur une feuille de LC 600 de $\sim$ 15 μg/cm². La courbe

de Fermi du spectre β^- relevé dans ces conditions est rectiligne jusqu'à 70 kev.

Notons à ce propos que la forme du compteur influe également. Pour une même épaisseur, une fenêtre influera moins sur les électrons mous si elle est placée sur la paroi latérale d'un compteur Geiger cylindrique (comme c'est le cas ici) que si elle est en bout, comme c'est le cas dans les compteurs « cloche ». C'est qu'en plus de l'absorption proprement dite, dans la feuille, joue la diffusion qui a pour effet d'élargir le faisceau d'électrons ; ceux-ci, dans le cas d'un compteur cylindrique à fenêtre latérale, pénètrent tout de même dans le volume utile du compteur alors que, dans le cas d'un compteur cloche, ils peuvent en être déviés. Il apparaît donc que pour des études quantitatives de très basses énergies, en spectrométrie β^-, l'utilisation d'un compteur à fenêtre latérale est préférable à celle d'un compteur cloche.

Une autre remarque s'impose au sujet des fenêtres minces. La pression dans le compteur, si faible soit-elle, entraîne une déformation considérable de la feuille, qui n'est plus du tout plane pendant les expériences et change d'épaisseur.

Ceci rend encore plus délicate toute interprétation quantitative pour les très basses énergies. Celle-ci ne peut se faire que lorsque l'effet dû à la fenêtre (et à la grille qui la soutient éventuellement) est parfaitement connu. Une détermination telle que celle que j'ai effectuée permet uniquement d'indiquer le domaine où l'influence se fait sentir.

Etude du spectre β^-. — Le spectre β^- a été relevé dans ces conditions (l'énergie maximum en est : 1 760 ± 10 kev) puis analysé par la méthode des droites de

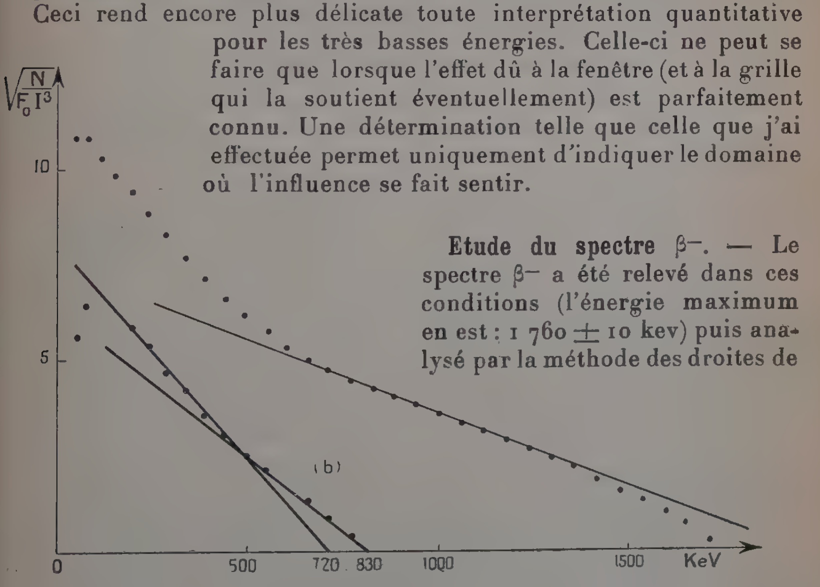


Fig. 16. — Analyse de Fermi du spectre β^- de $^{86}_{37}Rb$.

Fermi. La courbe obtenue (fig. 16) présente à la limite supérieure d'énergie la forme caractéristique α confirmant une fois de plus que la transition β^- au niveau fondamental de $^{86}_{38}Sr$ est bien interdite du

premier ordre $\Delta J = 2$, oui. J'ai donc appliqué à la fraction de la courbe relative à cette transition le facteur de correction exact qui lui correspond [80].

La décomposition de la courbe de Fermi à l'aide de cette droite, compte tenu des corrections appliquées, montre que :

— le spectre β est complexe,

— mais que la déduction de la seconde composante est ici aussi délicate, si l'on ne connaît pas l'énergie du γ qui la suit.

Il est en effet possible de faire passer une droite par les derniers points de la courbe (*b*) figure 16, ce qui donnerait $E_{\beta_2^- \, max} = 830$ kev, mais n'est pas d'accord avec l'énergie du γ suivant cette composante.

On peut également, ne tenant pas compte de ces derniers points, tracer une droite coupant l'axe des abscisses en $E_{\beta_2^- \, max} = 720$ kev, ce qui est plus satisfaisant.

Il est certain qu'ici le fait d'avoir à apporter une correction à la fraction de la courbe de Fermi, relative à la transition la plus énergique ($\Delta J = 2$, oui), contribue à en rendre délicate la décomposition. La précision de la détermination de cette correction, d'ailleurs, est fonction de celle de l'énergie maximum ε_0 du spectre β^-.

En effet, celle-ci intervient dans l'expression du facteur de correction $C_1 \sim \left(p^2 + \frac{F_1}{F_0} q^2\right)$ par l'intermédiaire de $q^2 = (\varepsilon_0 - \varepsilon)^2$.

La décomposition du spectre β^- à partir de l'analyse de Fermi conduit à la détermination des intensités partielles portées dans le tableau suivant :

E_β max	Intensité partielle	$\log_{10} ft$	$\log_{10} (W_0 - 1) ft$	Ordre d'interdiction
(1 760 ± 10) kev	85 p. 100	8,23	9,5	1er ($\Delta J = 2$, oui)
(720 ± 20) kev	15 p. 100	7,8		1er ($\Delta J = 0, 1$, oui)

Les valeurs des produits *ft* ont été calculées d'après les intensités déterminées en planimétrant les spectres partiels et d'après les courbes de Feenberg [28].

Nous savons (voir Introduction) que pour une transition $\Delta J = 2$, oui, il convient de prendre plutôt la valeur de $\log (W_0 - 1) ft$; la valeur 9,5 obtenue ici correspond bien au groupe des transitions de ce type.

En ce qui concerne la seconde composante, la droite obtenue suggère bien une forme très voisine de la forme permise, la valeur du $\log_{10} ft$ correspondant à une transition interdite du premier ordre ($\Delta J = 0, 1$, oui).

Notons qu'ici comme dans le cas de $^{80}_{35}Br$ la décomposition théorique indique une intensité pour la seconde composante (15 p. 100) supérieure à celle déduite de la mesure de l'intensité du rayonnement γ qui suit cette composante ($I_{\gamma 1,08\ Mev} = 8,9 \pm 0,5$ p. 100 [64]).

Etude du spectre de coïncidences β-γ. — L'étude préalable du rayonnement γ à l'aide d'un spectromètre à scintillations (décrit Chapitre premier) a permis de vérifier que seule une raie d'énergie ~ 1,08 Mev était présente.

Le spectre β-γ a donc été relevé avec, pour les β, une ouverture de diaphragme correspondant à une résolution de 4 p. 100.

L'amplification du spectromètre γ était telle que l'on comptait les γ dans une bande d'énergie allant de 0,4 à 1,30 Mev.

La période du $^{86}_{37}Rb$: 19,5 jours permettait avec une même source de faire des séries de mesures longues. Seule, la stabilité de l'installation (palier du compteur β et bande d'énergie du sélecteur γ) en limitait la durée.

Le palier du compteur β était relevé entre chaque mesure ce qui permettait de ne retenir que celles au cours desquelles la stabilité du compteur était satisfaisante.

La stabilité du sélecteur γ était vérifiée à l'aide du comptage des γ. Celui-ci, compte tenu de la décroissance de la source, était constant à 1 p. 100 près.

Les mesures duraient 1 heure pour chaque point. Le nombre de coïncidences β-γ comptées étaient de 14 par minute, au maximum de l'intensité pour un nombre de fortuites de 0,9.

La précision des points obtenus est comprise entre 5 et 10 p. 100 suivant le domaine d'énergie étudié.

Ceci est assez satisfaisant si l'on tient compte du fait que le cristal utilisé est de dimensions assez petites (1,8 cm de diamètre et 2 cm de hauteur) donc d'efficacité relativement faible pour les γ de 1,08 Mev.

Les points obtenus permettent de tracer l'allure de la seconde composante du spectre β^- de $^{86}_{37}Rb$ observée directement. L'énergie maximum en est : $E_{\beta_2^- \ max} = 720 \pm 30$ kev.

Compte tenu de la valeur de l'énergie maximum de la première composante : $E_{\beta_1^- \ max} = 1\,760 \pm 10$ kev, on obtient, pour l'énergie du premier niveau excité de $^{86}_{38}Sr$ la valeur : 1 040 kev, en bon accord avec la valeur de l'énergie du γ de 1,08 Mev.

L'analyse par la méthode de Fermi du spectre de coïncidences ainsi observé montre que :

— Il est possible de faire passer, par les points calculés, une droite (fig. 17).

— Au-dessous de 100 kev, les points se placent sous cette droite, en

accord avec les résultats de la décomposition de Fermi du spectre $-\beta$ (fig. 16).

Cette énergie, quoique légèrement supérieure, est très voisine de la valeur de 70 kev, obtenue lors de l'étude de l'influence de la fenêtre utilisée.

La précision sur les points n'est cependant pas suffisante pour permettre de conclure à un écart par rapport à la droite, dû à une autre influence que celle de la fenêtre.

Il est donc possible de conclure que ces mesures confirment et précisent les résultats antérieurs obtenus avec des sources plus épaisses :

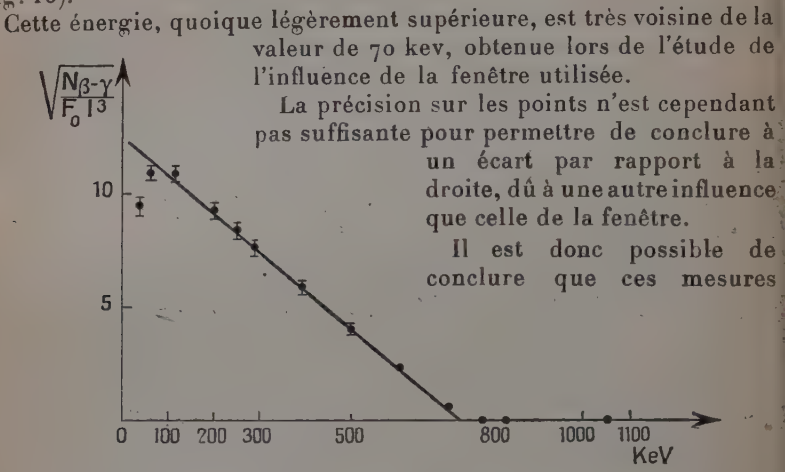


Fig. 17. — Droite de Fermi du spectre de coïncidences β-γ de $^{86}_{37}$Rb.

La seconde composante du spectre β^- *de* $^{86}_{37}$Rb, *qui peut correspondre à une transition* ($\Delta J = 0$, *oui*), *a une forme très voisine de la forme permise.*

CHAPITRE III

Etude de la désintégration de $^{105}_{45}$Rh (36 h).

$^{105}_{45}$Rh (36 h) est lui aussi émetteur β^-. L'énergie maximum de la transition est $\sim$ 570 kev.

Cette désintégration β^- conduisant au $^{105}_{46}$Pd s'accompagne de l'émission d'un rayonnement γ d'énergie voisine de 300 kev [14] [69] dont l'intensité est de 3 à 10 p. 100 suivant les auteurs.

L'existence de coïncidences β-γ met en évidence la complexité de la désintégration β^-. Le γ de 300 kev étant en coïncidences avec une composante β^- d'énergie maximum 260 kev [14] (ou 210 kev [61]).

Le $^{105}_{46}$Pd aurait donc dans ces conditions un niveau excité à 300 kev au-dessus du niveau fondamental.

Cependant, les études du spectre β^- [26] [98] indiquent une forme simple et permise.

Duffield et Langer [26] utilisent un spectromètre à lentille magné-

tique. Ils obtiennent $E_{\beta^- max} = 570 \pm 5$ kev et une courbe de Fermi rectiligne jusqu'à 125 kev. L'épaisseur de la fenêtre du compteur utilisée était de 3,6 mg/cm², celle de la source 0,7 mg/cm² et celle du support 1,4 mg/cm².

Auteur	Méthode	E_γ	I_γ	$E_{\beta_2^-}$ max
Mandeville et al. (1951) [69]	Absorption	0,3 Mev	8 p. 100	
Boyd G. E. (1952) [14]	Spectromètre (cristal INaTl) Coïncidences β-γ absorption des β	322 ± 5 kev	10 p. 100	260 kev
C. Levi et L. Papineau (1954) [61]	Spectromètre (cristal INaTl) Coïncidences β-γ absorption des β	320 ± 20 kev	4 p. 100	210 kev

Scoville et al. [98], utilisant un spectrographe à focalisation à 180°, obtiennent des résultats en accord avec ceux de Duffield :

$$E_{\beta^- max} = (0{,}570 \pm 0{,}1) \text{ Mev}$$

et une forme de spectre simple est permise.

(La source et son support ont une épaisseur totale de 15 mg/cm²).

Par ailleurs, le schéma de niveaux de $^{105}_{46}$Pd proposé par Goldhaber et Hill [34] et Pecker, Sliv [84] d'après les études de la capture K de ^{105}Ag (fig. 18) :

— n'indique pas de niveaux à 300 kev au-dessus du niveau fondamental,

— mais met, par contre, en évidence un premier niveau excité à 62,5 kev au-dessus du niveau fondamental.

Fig. 18.
Schéma de niveaux du $^{105}_{46}$Pd.

Le spin du niveau fondamental de $^{105}_{45}$Pd a été récemment mesuré; il est égal à 5/2, la valeur de μ étant $\mu = -0{,}6$ [10] [15] [111]. Ce niveau est donc un *d* 5/2, d'après les indications du modèle en couches.

D'autre part, les renseignements tirés de la désintégration β−

de $^{105}_{44}$Ru conduisent [34] à attribuer au niveau fondamental du $^{105}_{45}$Rh le spin 7/2 et la parité +.

La nature du rayonnement de 62,5 kev (d'après le rapport des conversions $\frac{K}{L}$, est celle d'un M_1, ce qui indiquerait que ce premier niveau excité de $^{105}_{46}$Pd est un g 7/2).

Une transition β^- du $^{105}_{45}$Rh allant à un tel niveau devrait être, d'après les règles de sélection, au moins aussi probable que celle conduisant au niveau fondamental du $^{105}_{46}$Pd.

Il était intéressant de reprendre l'étude du spectre β^- de $^{105}_{45}$Rh en améliorant les conditions expérimentales par rapport aux études antérieures [26] [98]. Celles-ci étaient faites avec des sources très épaisses et des fenêtres de compteurs épaisses. Il est possible que l'effet de rétrodiffusion dans la source ait compensé, dans ces expériences, l'absorption dans la fenêtre, ce qui expliquerait l'apparente linéarité de la courbe de Fermi.

Il était important d'examiner si aucun autre γ, en particulier dans le domaine d'énergie ~ 62,5 kev, n'accompagnait la désintégration β^- de $^{105}_{45}$Rh.

La désintégration β^- de $^{105}_{45}$Rh présentant des analogies avec celles du $^{80}_{35}$Br et du $^{86}_{37}$Rb, il était enfin également intéressant d'étudier le spectre de coïncidences β-γ.

Ce sont les raisons pour lesquelles j'ai effectué l'étude du $^{105}_{45}$Rh à l'aide des techniques déjà appliquées au cours de l'étude du $^{80}_{35}$Br et du $^{86}_{37}$Rb : spectrométrie β, spectrométrie γ, spectrométrie des coïncidences β-γ [55].

Etude du spectre β^-. — J'ai utilisé, pour l'étude du spectre β^- de $^{105}_{45}$Rh, le spectrographe type Slätis-Siegbahn avec une ouverture de diaphragme correspondant à une résolution théorique de 2 p. 100.

La fenêtre du compteur avait une épaisseur de 120 $\mu g/cm^2$.

Le Rh utilisé provenait de la désintégration β^- de $^{105}_{44}$Ru (4,4 h) obtenu par irradiation à la pile de Châtillon.

$^{105}_{45}$Rh (36 h) était extrait avec très peu d'entraîneur sous forme de nitrate de rhodium. Cette séparation chimique était assurée par Mlle J. Beydon.

Le rhodium ne se prêtant pas à une sublimation à l'air, la source était obtenue par dépôt de nitrate de rhodium sur un support de LC 600 (d'épaisseur ~ 10 $\mu g/cm^2$). Ce dépôt avait 2 mm de diamètre et une masse superficielle < 50 $\mu g/cm^2$; il présentait une homogénéité satisfaisante.

Une étude préalable faite avec ^{134}Cs avait d'ailleurs montré que l'écart entre les formes de spectres β obtenues avec des sources déposées par sublimation à l'air ou par dépôt de goutte n'était pas sensible au-dessus de 50 kev pour des épaisseurs de cet ordre.

Le spectre β− relevé dans ces conditions est reproduit figure 19. Son énergie maximum est :

$$E_{\beta_1^-\,\mathrm{max}} = 560 \pm 5 \text{ kev.}$$

Les raies peu intenses observées correspondent bien à une résolution de 2 p. 100. Leurs énergies : 285,7 kev et 304,4 kev indiquent qu'elles sont dues à la conversion dans les couches K et L d'un rayonnement γ de 310 ± 5 kev :

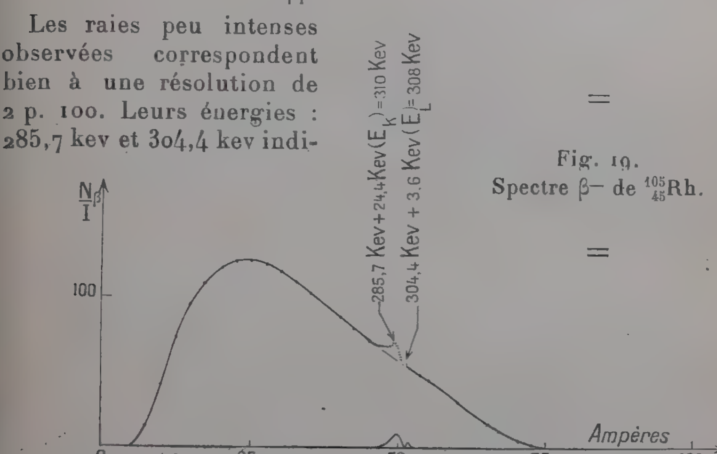


Fig. 19.
Spectre β− de $^{105}_{45}$Rh.

$$287,5 + 24,4 \text{ kev } (E_K) = 310 \text{ kev,}$$
$$304,4 + \ \ 3,6 \text{ kev } (E_L) = 308 \text{ kev.}$$

Ces raies ont échappé aux études antérieures [26] [98], ceci est fort probablement dû à leur faible intensité et à la résolution moins bonne (3 à 6 p. 100) utilisée par ces auteurs.

La région du spectre β− correspondant à la conversion éventuelle d'une raie γ de 62,5 kev a été étudiée avec un soin particulier : il n'y a aucune raie de cette énergie.

L'analyse de Fermi du spectre β− met en évidence sa complexité (fig. 20), la composante la plus énergique ayant une forme permise.

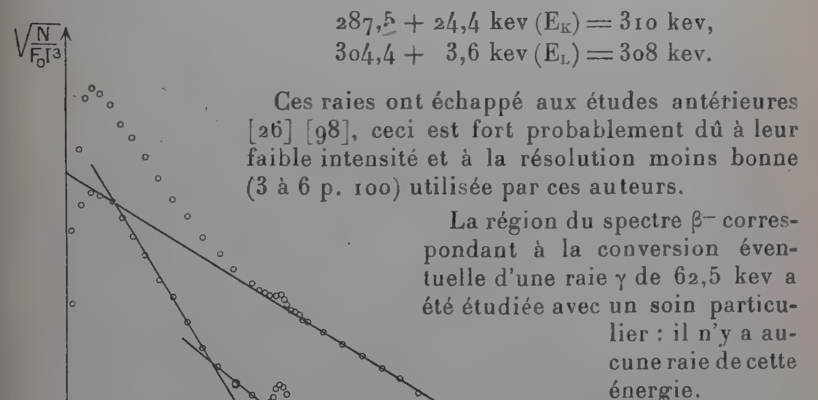


Fig. 20. — Droites de Fermi du spectre β− de $^{105}_{45}$Rh.

On voit que dans ce cas également il est très difficile de déterminer l'énergie maximum de la seconde composante : la présence des raies

de conversion masque complètement la limite supérieure d'énergie de cette composante.

En prenant :

$$E_{\beta_2^- \max} = E_{\beta_1^- \max} - E_\gamma = 560 \text{ kev} - 310 \text{ kev} = 250 \text{ kev}.$$

il est possible de tracer une seconde droite et de décomposer ainsi le spectre.

En planimétrant les surfaces des composantes du spectre, on obtient les intensités partielles :

$$I_{\beta_1^-} \simeq 70 \text{ p. } 100$$
$$I_{\beta_2^-} \simeq 30 \text{ p. } 100,$$

ce qui conduit aux valeurs de produit ft, pour ces deux composantes telles que :

$$(\log_{10} ft)_1 \simeq 5,7 \quad \text{et} \quad (\log_{10} ft)_2 \simeq 5$$

indiquant des transitions permises.

Il est remarquable que dans ce cas-là également la décomposition de Fermi indique pour la seconde composante β^- une intensité nettement supérieure à celle que l'on obtient par la mesure de l'intensité du rayonnement γ qui la suit (ici $I_{\beta_2^-} = 30$ p. 100, $I_\gamma = 4$ à 10 p. 100).

La comparaison de la surface de la raie de conversion K à celle du second spectre partiel donne, comme valeur du coefficient de conversion pour le γ de 310 kev :

$$\alpha_K = (1,8 \pm 0,6) \times 10^{-2}.$$

D'après les valeurs interpolées dans les tables de Rose [95], ce coefficient correspond à celui d'un dipôle magnétique : M_1 ($\beta_1 = 1,77 \times 10^{-2}$) sans exclure la possibilité d'un quadruple électrique : E_2 ($\alpha_2 = 2,41 \times 10^{-2}$) ou encore d'un mélange des deux.

Etude du rayonnement γ. — L'étude du rayonnement γ de $^{105}_{45}$Rh a été faite à l'aide du spectromètre à scintillations déjà utilisé pour l'étude du $^{80}_{35}$Br, et étalonné avec $^{203}_{80}$Hg, émetteur d'une raie γ de 280 kev et de la raie X du $_{81}$Tl (72 kev), et avec les γ d'annihilation (511 kev) de ^{22}Na.

Le spectre γ relevé dans ces conditions montre l'existence *d'un seul* γ *de 310 $\pm$ 10 kev.*

Le domaine de basse énergie a été étudié avec un cristal mince de INa (Tl) de 2,5 cm de diamètre et 7 mm de hauteur. L'étalonnage a été fait avec une source de $^{109}_{48}$Cd, émetteur d'un rayonnement γ de 87 kev, suivant la désintégration par capture, c'est-à-dire l'émission

du rayonnement X (22 kev) caractéristique de ${}_{47}$Ag, noyau de Z immédiatement supérieur à ${}_{46}$Pd.

Cette étude indique *la présence du rayonnement X de* ${}^{105}_{45}$Pd *(21 kev) confirmant ainsi la conversion du γ de 310 kev* (fig. 21 (*a*)).

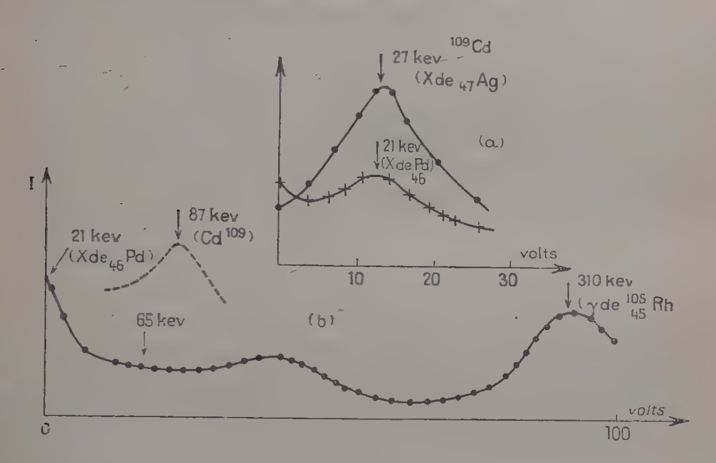


Fig. 21.

a) Raies X de ${}^{105}_{45}$Pd.
b) Spectre γ de ${}^{105}_{45}$Rh ($E_\gamma < 310$ kev).

L'étude de la région de 62,5 kev (fig. 21 (*b*)) *permet d'affirmer qu'il y a moins de 10^{-3} γ de cette énergie par désintégration.*

Spectre de coïncidences β-γ. — La composante β⁻ en coïncidences avec le γ de 310 kev a été relevée avec le même montage que lors de l'étude du spectre de coïncidences β-γ de ${}^{86}_{37}$Rb mais avec une fenêtre de compteur de 120 μg/cm².

La source était la même que pour l'étude du spectre β⁻.

L'ouverture du diaphragme utilisée correspondait à une résolution théorique de 3 p. 100. Le spectre β⁻ relevé avec une telle ouverture a une forme parfaitement identique à celle obtenue avec une ouverture plus petite, correspondant à une résolution théorique de 2 p. 100.

La bande des γ sélectionnés était comprise entre 100 et 400 kev. Les X suivant la conversion du γ de 310 kev n'étaient donc pas comptés et ne perturbaient pas ainsi la forme de la composante β⁻ en coïncidences avec le γ de 310 kev.

L'efficacité du cristal de INa (Tl), beaucoup plus grande pour les γ de 310 kev que pour ceux de 1,08 Mev du ${}^{86}_{37}$Rb, a permis d'obtenir pour le spectre de coïncidences β-γ de ${}^{105}_{45}$Rh une bonne précision (2 p. 100

au maximum de l'intensité de ce spectre). L'analyse de Fermi du spectre obtenu indique que sa forme est permise : les points expérimentaux s'alignant parfaitement sur une droite jusqu'à 50 kev. Au dessous de cette énergie intervient l'influence de la fenêtre du compteur (fig. 22).

L'énergie maximum du spectre de coïncidences est :

$$E_{\beta_2^-} = 247 \pm 5 \text{ kev}$$

en parfait accord avec l'énergie du γ de 310 kev.

L'intensité de la seconde composante déduite de l'analyse de Fermi du spectre β^- : $I_{\beta_2^-} \simeq 30$ p. 100 étant très différente de l'intensité du γ suivant cette composante, déterminée par différents auteurs :

$$I_\gamma \simeq 4 \text{ à } 10 \text{ p. } 100.$$

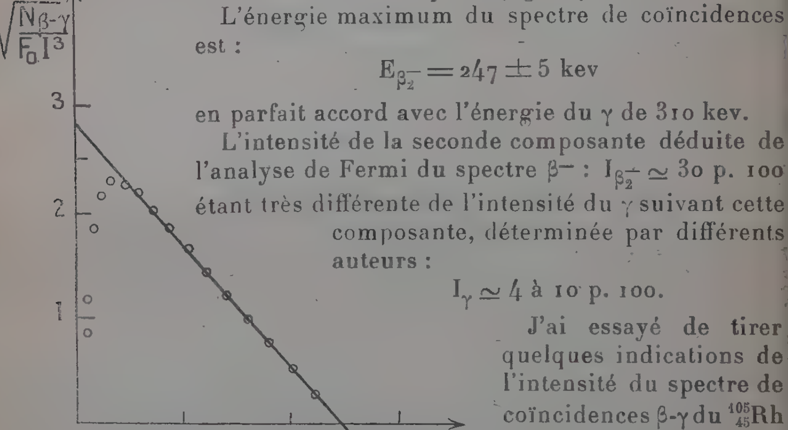


Fig. 22. — Droite de Fermi du spectre de coïncidences du $^{105}_{45}$Rh.

J'ai essayé de tirer quelques indications de l'intensité du spectre de coïncidences β-γ du $^{105}_{45}$Rh en le comparant à celui, relevé dans les mêmes conditions, du $^{203}_{80}$Hg.

$^{203}_{80}$Hg est, en effet, assez favorable à une telle comparaison. Son spectre β^- a une seule composante conduisant à un état excité de $^{203}_{81}$Tl suivie de l'émsision d'un γ de 280 kev. De plus, cette transition β^- est permise, celle de la deuxième composante du Rh l'est aussi ; aucune corrélation angulaire n'intervient donc dans les deux cas.

Le rapport des intensités du spectre β^- et du spectre β-γ de $^{203}_{81}$Hg donne donc la valeur de l'efficacité du dispositif pour des γ de 280 kev :

$$\frac{N_{\beta-\gamma}}{N_\beta} = \omega_\gamma e_{\gamma\, 280\, \text{kev}} (1 - \alpha)$$

α étant le coefficient de conversion du γ de 280 kev.

Compte tenu de :

— la valeur du coefficient de conversion du γ de 310 kev de $^{203}_{81}$Hg déterminé récemment par N. Marty [73] :

$$\alpha_K = 0{,}205, \qquad \frac{K}{L} = 3{,}15, \qquad \frac{L}{M} = 4{,}5 ;$$

— la variation de l'efficacité du cristal pour des γ de 280 kev et pour des γ de 310 kev qui est d'environ 10 p. 100 pour le dispositif utilisé ;

— du rapport des intensités β comptées avec les ouvertures de diaphragme correspondant aux résolutions 3 p. 100 et 2 p. 100 ;

— la correction due à la décroissance pendant le temps écoulé entre le relevé du spectre β^- et celui du spectre β-γ.

Le spectre de coïncidences β-γ de $^{105}_{45}$Rh a été porté à la même échelle que celle du spectre β et lui a été comparé.

Cette comparaison compte tenu des raies de conversion, qui étant donné le nombre de corrections apportées, n'indique qu'un ordre de grandeur, donne comme intensité de la seconde composante $I_{\beta_2^-} \sim 25$ p. 100 ce qui confirmerait la valeur obtenue par la décomposition de Fermi, plutôt que celle donnée par les auteurs se basant sur l'intensité du rayonnement γ de 310 kev.

Schéma de désintégration du $^{105}_{45}$Rh. Niveaux du $^{105}_{46}$Pd. — Les résultats de cette étude de la désintégration du $^{105}_{45}$Rh, les valeurs des produits *ft* des composantes β^-, leur forme permise et la nature du rayonnement γ permettent de penser que les niveaux de $^{105}_{46}$Pd auxquels conduit cette désintégration ont les spins et les parités indiqués sur la figure 18.

Il est remarquable de noter qu'en effet seul un γ de 310 kev accompagne la désintégration β^- de $^{105}_{45}$Rh ; aucun des γ suivant la capture K de $^{105}_{47}$Ag n'apparaît, celui de 62,5 kev ayant, s'il existe, une intensité en tous cas inférieure à 10^{-3} par désintégration.

Ces résultats ont leur importance. Cependant, pour une interprétation théorique, il serait bon d'obtenir d'autres précisions du côté de l'excitation coulombienne du $^{105}_{46}$Pd et de la désintégration par capture de $^{105}_{47}$Ag.

Il serait intéressant de déterminer :

— Si, en fait, un γ de 310 kev n'accompagne pas la désintégration par capture de $^{105}_{47}$Ag et quelle serait la limite supérieure d'intensité d'un tel γ.

— Si le niveau de 62,5 kev est bien le premier niveau excité de $^{105}_{46}$Pd. L'ordre des niveaux le plus vraisemblable est bien celui indiqué dans le schéma (fig. 18) mais n'a pas en fait été déterminé expérimentalement. Les seuls renseignements certains que l'on a sont que les auteurs ayant étudié la capture de $^{105}_{47}$Ag observent tous un rayonnement γ de 62,5 kev ~, ce rayonnement étant en coïncidences avec celui de 280 kev.

L'excitation coulombienne peut donner une indication certaine sur l'ordre des niveaux de $^{105}_{46}$Pd, par la mesure de l'intensité absolue des rayonnements M_1 et E_2.

Temmer et Heydenburg [112], par excitation coulombienne avec des α et des protons allant jusqu'à 3,8 Mev, indiquent, dans $^{105}_{46}$Pd, un niveau à 68 kev. Pourtant le point d'interrogation dont ils font suivre

cette valeur incite à préciser cette expérience, avec une source de $^{105}_{46}Pd$ séparée isotopiquement.

— Il serait très utile d'obtenir des déterminations exactes des coefficients de conversion des γ de 280 kev, 343 kev et 62,5 kev de $^{105}_{47}Ag$ afin de voir si ces rayonnements sont purs ou si ce sont des mélanges, c'est-à-dire correspondent à un réarrangement de type particulaire ou de type collectif.

Une indication analogue sur le γ de 310 kev accompagnant la désintégration de $^{105}_{45}Rh$ serait souhaitable.

La précision de la valeur que j'ai obtenue ($\alpha = (1,8 \pm 0,6)$ p. 100) était limitée et ne permettait d'affirmer ni que le γ de 310 kev était un M_1 pur, ni qu'il était un mélange ($M_1 + E_2$). Ceci est dû à la faible intensité de la raie de conversion, d'une part, et au fait, d'autre part, que celle-ci était comparée à une portion du spectre déterminée par une décomposition théorique.

Une précision meilleure peut être obtenue en déterminant l'intensité des X de $^{105}_{46}Pd$ dus à la conversion du γ de 310 kev et en la comparant à l'intensité de ce dernier, à condition, bien entendu, d'avoir un appareillage bien étalonné.

Si le schéma des niveaux du $^{105}_{46}Pd$ est bien celui de la figure 18, le fait que l'on aboutit à des niveaux différents du $^{105}_{46}Pd$ par désintégration β^- de $^{105}_{45}Rh$ et par capture de $^{105}_{47}Ag$ peut trouver une explication dans l'hypothèse de Pecker et Sliv [84] sur l'indépendance de deux systèmes d'excitation des noyaux.

Cette hypothèse, basée sur le modèle nucléaire à une particule, indiquerait que les états excités du $^{105}_{46}Pd$ de 62,5 kev et de 310 kev, relevant chacun d'un système d'excitation (voir schéma 23 (*a*)), diffèrent par leur configuration en neutrons et que le $^{105}_{45}Rh$ a une configuration pure en neutrons, ne différant de celle de l'état excité de 310 kev de $^{105}_{46}Pd$ que par un nombre de neutrons supérieur d'une unité sur la couche g 7/2 (voir schéma figure 23).

La transition β^- de $^{105}_{45}Rh$ à ce dernier niveau se traduit par le départ du neutron (se transformant en proton) de la couche g 7/2 ; elle est beaucoup plus probable que la transition conduisant au niveau de 62,5 kev qui nécessiterait le mouvement de trois neutrons : départ du neutron g 7/2 se transformant en proton, et passage de deux neutrons d'une couche inférieure à la couche g 7/2.

Une autre explication, proposée par C. Marty, est basée sur le modèle nucléaire collectif de Aage Bohr [12].

La forme du noyau de $^{105}_{46}Pd$, pour le niveau de 62,5 kev, serait très différente de celles des niveaux fondamental et de 310 kev. La forme du noyau de $^{105}_{45}Rh$ à l'état fondamental serait voisine des deux dernières. Une transition β^- du $^{105}_{45}Rh$ conduisant au niveau de 62,5 kev serait beaucoup plus interdite que les autres, car, en plus d'un réarrangement particulaire, elle nécessiterait un réarrangement du corps

nucléaire. L'excitation coulombienne de $^{105}_{46}Pd$ permettrait de voir si cette hypothèse est plausible ou non.

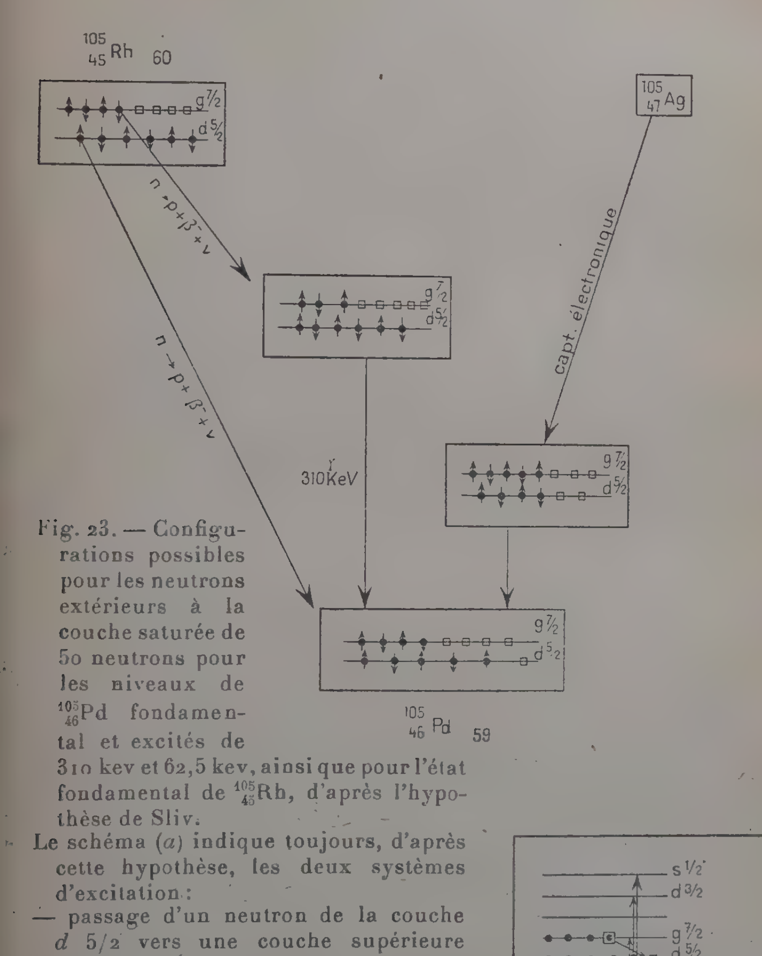


Fig. 23. — Configurations possibles pour les neutrons extérieurs à la couche saturée de 50 neutrons pour les niveaux de $^{105}_{46}Pd$ fondamental et excités de 310 kev et 62,5 kev, ainsi que pour l'état fondamental de $^{105}_{45}Rh$, d'après l'hypothèse de Sliv.

Le schéma (*a*) indique toujours, d'après cette hypothèse, les deux systèmes d'excitation :

— passage d'un neutron de la couche *d* 5/2 vers une couche supérieure (états *g* 7/2, *d* 3/2 et *s* 1/2) ;

— ou passage d'un neutron de la couche *g* 7/2 (création de trou) vers la couche *d* 5/2 (état *g* 7/2, correspondant au niveau de 310 kev).

Il serait très intéressant d'obtenir des renseignements expérimentaux précis et plus complets qui permettraient de confirmer l'une ou l'autre de ces hypothèses. Il n'est pas impossible d'ailleurs que l'explication correcte concilie ces deux points de vue.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

L'application de différentes méthodes : spectrométrie β, méthode des coïncidences β-γ, spectrométrie γ et spectrométrie des coïncidences β-γ, et l'utilisation des indications de la théorie de la radioactivité β et de la structure nucléaire dans l'état actuel de son développement m'ont permis :

1° d'établir avec certitude les éléments essentiels de la désintégration du $^{80}_{35}Br$ (18 min) :

— détermination du rapport d'embranchement $\frac{\beta^-}{\beta^-}$ (= 0,028) ;

— étude du spectre β^- à l'aide de spectrographes de types différents (focalisation à 180° et lentille magnétique) ;

— comparaison des formes de spectres β^- expérimentales entre elles et aux formes théoriques possibles. Calcul de la forme théorique du spectre β^- dans le cas d'une transition ($\Delta J = 1$, oui) et généralisation de ce calcul pour $5 \leqslant Z \leqslant 50$ et $E_0 = 250$, 500 kev ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2.5 et 3 Mev.

L'analyse théorique de ce spectre indique sa complexité :

($E_{\beta_1^- \, max} = 1{,}99$ Mev (85 p. 100) ; $E_{\beta_2^-} \sim 1{,}1$ Mev (15 p. 100)).

— Recherche du rayonnement γ qui a pu être précisée avec le développement de la technique dans le domaine de la spectrographie γ : un γ de 620 kev accompagne la désintégration β^- de $^{80}_{35}Br$.

— Etude du spectre de coïncidences β-γ qui confirme la complexité du spectre β^- en accord avec l'énergie du γ de 620 kev ($E_{\beta_2^-} \sim 1{,}3$ Mev) ;

2° d'étudier et de préciser, dans le cas de $^{86}_{37}Rb$ dont la désintégration β^- présente des caractères analogues à celle de $^{80}_{35}Br$, la forme des composantes du spectre β^-. En mesurant le spectre β^- et le spectre de coïncidences β-γ, la forme obtenue pour la première composante correspondant à une transition ($\Delta J = 2$, oui) a la forme α (prévue théoriquement) ; la seconde composante, qui peut correspondre à une transition ($\Delta J = 0$, oui) (première interdite) a une forme très voisine de la forme permise ;

3° d'étudier la désintégration β^- de $^{105}_{45}Rh$ (analogue elle aussi à celles de $^{80}_{35}Br$ et de $^{86}_{37}Rb$) ;

— en mesurant avec précision les formes des composantes du spectre β^- — elles sont permises toutes les deux d'accord avec les valeurs des produits *ft* :

$$E_{\beta_1^- \, max} = 560 \text{ kev } (70 \text{ p. } 100),$$
$$E_{\beta_2^- \, max} = 250 \text{ kev } (30 \text{ p. } 100) ;$$

— en étudiant le spectre γ de $^{105}_{45}Rh$ afin de voir si, en plus du rayonnement γ de 310 kev et du rayonnement X de $_{46}Pd$, identifiant la

conversion de ce γ mise en évidence par les raies d'électrons de conversion K et L, n'existe aucun γ accompagnant la désintégration par capture de $^{105}_{47}$Ag. Il est possible d'affirmer que seul un γ de 310 kev accompagne la désintégration β^- de $^{105}_{45}$Rh, une limite supérieure d'intensité d'un γ de 62,5 kev étant 10^{-3}.

Au cours de ce travail, il est apparu que pour les trois désintégrations β étudiées les formes de spectre β^- sont en bon accord avec les prévisions théoriques (forme théorique de spectre, valeur de ΔJ et des produits *ft*). Cependant, l'analyse théorique des spectres β par la méthode des droites de Fermi est très délicate, particulièrement dans le cas où la seconde composante β a une énergie maximum relativement élevée et une intensité relative inférieure à 20 p. 100 et lorsqu'on ne connaît pas l'énergie du γ suivant cette composante. Il intervient un facteur d'erreur personnelle dans le tracé des droites et il est difficile, par cette méthode seule, de déterminer avec précision l'énergie du niveau excité auquel aboutissent les composantes.

Par contre, les indications tirées de la mesure des spectres de coïncidences β-γ sont précises.

Dans les trois cas également, l'intensité de la seconde composante β^-, déduite de la décomposition du spectre β^-, est supérieure à celle donnée par d'autres auteurs, tirée de l'intensité du rayonnement γ qui suit cette composante :

$$I_{\beta_2^-} = 15 \text{ p. } 100\,; \qquad I_\gamma = 9 \text{ p. } 100 \text{ pour } ^{80}_{35}\text{Br},$$

$$I_{\beta_2^-} = 15 \text{ p. } 100\,; \qquad I_\gamma = 9 \text{ p. } 100 \text{ pour } ^{86}_{37}\text{Rb},$$

et :

$$I_{\beta_2^-} = 30 \text{ p. } 100\,; \qquad I_\gamma \sim 4 \text{ à } 10 \text{ p. } 100 \text{ pour } ^{105}_{45}\text{Rh}.$$

Cet écart, toujours dans le même sens, peut trouver une explication dans le fait que la détermination de l'intensité des γ a souvent recours à des mesures d'intensités absolues, toujours très délicates, ou à des mesures de comparaison pour un même dispositif du nombre de coïncidences β-γ du corps étudié à celui d'un autre corps, supposé bien connu, mais dont les caractéristiques de désintégration ne sont pas forcément identiques ; une autre cause d'erreur est la détermination souvent difficile de l'efficacité en γ du système détecteur. Je pense que les indications données par la décomposition du spectre β^- qui utilise une comparaison directe sont plus exactes.

Enfin, il me semble très intéressant d'étudier les niveaux de noyaux tels que ceux de $^{105}_{45}$Pd, les niveaux auxquels aboutissent la désintégration β^- du noyau de Z inférieur n'étant pas les mêmes que ceux auxquels conduisent la désintégration β^+ (ou capture électronique) du noyau de Z supérieur.

De telles études, comportant en particulier des déterminations précises de la nature des rayonnements γ émis, permettraient d'obtenir des indications sur la structure nucléaire.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. A. ALICHANOV, A. ALICHANIAN et B. S. DJELEPOV. — *Physik. Zeits. der Sov. Un.*, 1936, 10-78.
2. A. A. BACHILOV, N. M. ANTONEVA, M. B. BLINOV et B. S. DJELEPOV. — *Izv. Akad. Naouk U.R.S.S.*, 1954, **18**, n° 1, 43.
3. W. C. BARBER. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 1156.
4. R. E. BELL et R. L. GRAHAM. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 212.
5. E. H. BELLAMY. — *Nature*, 1951, **168**, 556.
6. P. BENOIT-GEUTAL. — Paris, Thèse, *Annales de Physique*, 1953, **8**, 593.
7. E. E. BERLOVITCH. — *Isv. Akad. Naouk URSS*, 1952, **16**, n° 3, 314.
8. R. BERNAS. — *Thèse Paris*, 1954, Publication C. E. A.
9. A. BERTHELOT. — Thèse Paris, *Annales*, 1944, **19**, 219.
10. J. BLAISE et H. CHANTREL. — *J. Phys. et Rad.*, 1953, **14**, 135.
11. E. BLEULER et W. ZÜNTI. — *Helv. Phys. Acta*, 1946, **19**, 375.
12. A. BOHR et B. R. MOTTELSON. — *Dan. Mat. Fys. Medd.*, 1953, **16**, 27.
13. R. BOUCHEZ et R. NATAF. — *J. Phys. et Rad.*, 1953, **14**, 217.
14. G. E. BOYD. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 578.
15. P. BRIX et A. STEUDEL. — *Naturwiss.*, 1951, **38**, 431.
16. J. H. BUCK. — *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 1025.
17. C. CHANG et S. SHARPE-COOK. — *Nucleonics*, 1952 [10], **4**, 24.
18. G. CHARPAK et M. CHEMLA. — *J. Phys. et Rad.*, 1954, **15**, 490.
19. S. C. CURRAN, P. I. DEE et V. PETRZILKA. — *Proc. Roy. Soc.*, 1938, **169**, 269.
20. J. P. DAVIDSON. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 48.
21. D. DE VAULT et W. F. LIBBY. — *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 688.
22. B. S. DJELEPOV et A. V. KOUDRIATSEVA. — *J. Phys. Theor. Exp. URSS*, 1949 [19], **9**, 761.
23. B. S. DJELEPOV et L. N. ZIRIANOVA. — *J. Phys. Theor. Exp. URSS*, 1951, **21**, 8.
24. B. S. DJELEPOV et L. N. ZIRIANOVA. — Tables pour la désintégration β, Léningrad, 1952.
25. B. S. DJELEPOV, N. M. ANTONEVA et S. A. CHESTAPOLOVA. — *D. A. N. URSS*, 1949, **64**, 3.
26. R. B. DUFFIELD et L. M. LANGER. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 203.
27. N. FEATHER, J. KYLES et R. W. PRINGLE. — *Proc. Phys. Soc.*, 1948, **61**, 466.
28. E. FEENBERG et G. TRIGG. — *Rev. Mod. Phys.*, 1950, **23**, 399.
29. A. FEINGOLD. — *Rev. Mod. Phys.*, 1950, **23**, 10.
30. I. FEISTER. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 375 ; Table for the analysis of β spectra. Nat. Bur. Stand. Appli. Math. serie 13 U. S. A.
31. L. FELDMAN et C. S. WU. — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 1091.
32. E. FERMI. — *Zeits. f. Physik.*, 1934, **88**, 161.
33. S. C. FULTZ et M. L. POOL. — *Phys. Rev.*, 1952 [86], **3**, 347.
34. M. GOLDHABER et R. D. HILL. — *Rev. Mod. Phys.*, 1952 [24], **3**, 179.
35. E. GREULING. — *Phys. Rev.*, 1942, **61**, 568.
36. M. V. GROCHEV et L. I. CHAVTVALOV. — *D. A. N. URSS*, 1949, **68**, n° 2, 257.

37. D. R. HAMILTON, A. LEMONICK et F. M. PIPKIN. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 1191.
38. J. M. HOLLANDER, I. PERLMAN et G. T. SEABORG. — *Rev. Mod. Phys.*, 1953, [25], **2**, 469.
39. P. HUBERT. — *Journal Recherches C. N. R. S.*, 1947, **3**, 165.
40. P. HUBERT. — Thèse, Paris, *Annales de Physique*, 1953, **8**, 662.
41. P. HUBERT et J. LABERRIGUE-FROLOW. — *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **232**, 2420.
42. M. C. JOSCHI et B. V. THOSAR. — *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 1022.
43. G. KAYAS. — *Journal Phys. et Rad.*, 1950, **11**, 195.
44. O. KOFOED-HANSEN et A. WINTHER. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 428.
45. O. KOFOED-HANSEN. — *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 1045.
46. E. J. KONOPINSKI et L. M. LANGER. — *Annual Review of Nuclear Science*, 1953, **2**, 261.
47. E. J. KONOPINSKI et G. E. UHLENBECK. — *Phys. Rev.*, 1941, **60**, 308.
48. KOURTCHATOV et LATYCHEV. — *Journal Phys. Theor. Exp. URSS*, 1935, **5**, 367.
49. J. LABERRIGUE-FROLOW. — *C. R.*, 1951, **232**, 1201.
50. J. LABERRIGUE-FROLOW. — *C. R.*, 1952, **234**, 2599.
51. J. LABERRIGUE-FROLOW, R. BERNAS et H. LANGEVIN. — *C. R.*, 1953, **236**, 1246.
52. J. LABERRIGUE-FROLOW, H. LANGEVIN et R. BERNAS. — *C. R.*, 1954, **238**, 677.
53. J. LABERRIGUE-FROLOW et R. NATAF. — *J. Phys. Rad.*, 1954, **15**, 438.
54. J. LABERRIGUE-FROLOW et N. MARTY. — *J. Phys. Rad.*, 1954, **15**, 584.
55. J. LABERRIGUE FROLOW. — *C. R.*, 1955, **240**, 287.
56. J. LABERRIGUE-FROLOW et M. LEDERER. — *J. Phys. Rad.*, 1955, **16**, 346.
57. L. M. LANGER et MOFFAT. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 635.
58. M. LANGEVIN. — *C. R.*, 1954, **239**, 1625.
59. M. LANGEVIN et G. ALLART. — *C. R.*, 1952, **234**, 515.
60. M. LANGEVIN, G. ALLART et G. CORBÉ. — *J. Phys. Rad.*, 1954, **14**, 691.
61. C. LEVI et L. PAPINEAU. — *C. R.*, 1954, **238**, 1047.
62. L. J. LIDOFSKI, P. A. MACKLIN et C. S. WU. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 318 A.
63. L. J. LIDOFSKI, GOLD et C. S. WU. — *B. A. P. S.*, 1954 [29], **1**, 43.
64. W. S. LYON et J. L. STRAIN. — *Phys. Rev.*, 1954 [95], **6**, 1500.
65. P. A. MACKLIN, L. J. LIDOFSKI et C. S. WU. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 334 A.
66. P. MACQ. — *Annales Soc. Sci. Bruxelles*, 1953 [67], **30**, 17.
67. H. M. MAHMOUD et E. J. KONOPINSKI. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 1266.
68. I. MALCOLM. — *Phil. Mag.*, 1952 [7], **43**, 1011.
I. MALCOLM et STRACHAN. — *Proc. Phil. Soc.*, 1951, **47**, 610.
69. MANDEVILLE et SHAPIRO. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 953.
70. N. MARTY. — Thèse, Paris, *Annales Phys.*, 1951, **6**, 662.
71. N. MARTY. — *J. Phys. Rad.*, 1951, **12**, 621.
72. N. MARTY. — *J. Phys. Rad.*, 1954, [15], **12**, 60 s.
73. N. MARTY. — *C. R.*, 1955 [240], **3**, 291.
74. M. G. MAYER, S. A. MOSZOWSKI et L. W. NORDHEIM. — *Rev. Mod. Phys.*, 1951, **23-24**, 315.
75. W. MIMS et H. HALBAN. — *Proc. Phys. Soc.*, 1951, **64**, 311.
76. J. MOREAU. — *J. Phys. Rad.*, 1954 [15], **11**, 776.
77. S. A. MOSZKOWSKI. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 35.

78. H. R. Muether et S. L. Ridgway. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 750.
79. R. Nataf et R. Bouchez. — *J. Phys. Rad.*, 1952, **13**, 190.
80. R. Nataf. — Réunion d'études et de documentation en Physique théorique, juin 1954, Paris.
81. R. Nataf. — *Thèse Paris*, 1951, chapitre IV.
82. R. Nataf et R. Bouchez. — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 155 L.
83. G. E. D. Owen et H. Primakoff. — *Phys. Rev.*, 1948 [74], **10**, 1406.
84. L. K. Pecker et L. A. Sliv. — *Isv. Akad. Naouk URSS*, série physique 1953 [4], **17**, 411 et *D. A. N. URSS*, 1954 [5], **94**, 849.
85. E. Persico et C. Geoffrion. — *Rev. Sci. Instr.*, 1950, **21**, 945.
86. A. W. Pohm, W. E. Lewis, J. H. Talboy et E. N. Jensen. — *Phys. Rev.*, 1954 [95], **6**, 1523.
87. P. Preiswerk et P. Stahelin. — *Helv. Phys. Acta*, 1952, **24**, 623.
88. D. L. Pursey. — *Phil. Mag.*, 1951, **42**, 1193.
89. P. Radvanyi. — *C. R.*, 1952, **235**, 428.
P. Radvanyi. — Thèse, Paris, juin 1954, *Annales de Physique* 1955, **10**, 584.
90. J. R. Reitz. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 10.
91. J. H. Reynolds. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 789.
92. M. E. Rose et D. K. Holmes. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 190.
93. M. E. Rose et J. L. Jackson. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1540.
94. M. E. Rose et C. L. Perry. — *Phys. Rev*, 1953 [90], **3**, 479.
95. M. E. Rose, G. H. Goertzel et C. L. Perry. — Oak Ridge National Laboratory, *O. R. N. L.*, 1023.
96. B. M. Rustad et L. S. Ruby. — *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 880.
97. D. Saxon. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 639.
98. C. L. Scoville, S. C. Fultz et M. L. Pool. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 1046.
99. G. Sharff-Goldhaber. — *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 587.
100. G. Sharff-Goldhaber et M. McKeown. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 356.
101. F. B. Shull et E. Feenberg. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1768.
102. K. Siegbahn, A. Hedgran et M. Deutsch. — *Phys. Rev.*, 1949 [76], **8**, 1263.
103. K. Siegbahn. — *Ark. f. Fysik*, 1949 [36], A, **22**, 1.
104. K. Siegbahn. — *Ark. f. Fysik.*, 1951 [4], **10**, 223.
105. H. Slätis et K. Siegbahn. — *Ark. f. Fysik.*, 1949 [1], **4**, 339.
106. L. A. Sliv. — *J. Phys. Theor. Exp. URSS*, 1947, **17**, 1049.
107. L. A. Sliv. — Communication privée.
108. L. A. Sliv. — *Isv. Akad. Naouk URSS*, 1952 [3], **16**, 306 et 310.
109. A. M. Smith. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 955 L.
110. A. H. Snell. — *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 1007.
111. A. Steudel. — *Zeits. f. Physik.*, 1952, **132**, 429.
112. G. M. Temmer et N P. Heydenburg. — *Phys. Rev.*, 1954, **932**, 351.
113. C. S. Wu. — *Rev. Mod. Phys.*, 1950, **22**, 386.
114. L. L. Woodward, D. A. Cown et M. L. Pool. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 874.
115. T. Yuasa et L Feuvrais. — *C R.*, 1954, **239**, 1627.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1956, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 2376, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 3300. — 3-1956.

INFLUENCE DE L'INTERFACE MÉTAL-GAZ SUR LA CONVECTION PAR LES FILS FINS

Par MM. I. Epelboin, D. H. Pham et A. Vapaille,
Laboratoire de Physique (Enseignement) de la Faculté des Sciences de Paris.

SOMMAIRE

Le but de cet article est de montrer que la quantité de chaleur convectée par un fil chaud de faible diamètre dépend, entre autres variables, du métal constituant ce fil. On décrit d'abord la méthode de mesure du coefficient d'échange, puis on évalue soigneusement les pertes par effet des bouts, ce qui permet de déterminer avec précision le coefficient de convection. Les résultats expérimentaux sont également exprimés au moyen des nombres sans dimension Nu, Pr, Gr. Des mesures effectuées sur des fils fins de nature différente (Pt, Pd, Ni, Fe, Cu, Ag, Au, etc.) dans divers gaz (air, H_2, He, N_2, O_2, CO_2, Ne, A, Kr, Xe), on déduit que l'interface métal-gaz a une influence sur la convection et que cette influence n'est liée ni à l'adsorption plus ou moins importante du gaz à la surface du fil, ni à des réactions superficielles (oxydations, etc.).

Le transfert de la chaleur s'effectue suivant trois modes : le rayonnement, la conduction et la convection. Cette dernière, qui intervient dans de nombreux problèmes techniques, a fait depuis longtemps l'objet d'études théoriques et expérimentales. Il ne semble pas, cependant, que les auteurs aient pris en considération le métal constituant le corps convectant et, pour un métal donné, nous n'avons pas trouvé d'études systématiques sur l'influence de l'interface métal-gaz. Aussi traiterons-nous de cette question en nous limitant au cas de la convection naturelle par les fils fins subissant des échauffements inférieurs à 250°. Comme, pour un échauffement déterminé, le nombre sans dimension de Grashof (Gr) est proportionnel au cube du diamètre du fil, notre étude portera donc sur la convection naturelle par les corps cylindriques dans un domaine où les valeurs du nombre de Grashof sont faibles ($10^{-5} < Gr < 0,55$).

Parmi les études théoriques de la convection, les unes [3] [24] [34] partent directement du système des équations indéfinies de l'hydro-

dynamique et de la chaleur auquel s'ajoutent des conditions aux limites déterminées, les autres [10] [19] [30] assimilent la convection à une conduction pure au voisinage du corps convectant, mais toutes utilisent les hypothèses suivantes :

1° La paroi du corps solide est une simple frontière du fluide et ses propriétés n'interviennent pas, en particulier on considère que le solide a une forme géométrique parfaite (plan, cylindre ou sphère) et l'on néglige l'influence de l'état de surface.

2° A l'interface, la température du solide est égale à celle du gaz. Des vérifications expérimentales de cette affirmation ont été tentées, mais comme il est difficile de mesurer avec précision la température du gaz au voisinage immédiat de la paroi les auteurs sont amenés à extrapoler les valeurs mesurées à une certaine distance de celle-ci. La variation de température étant très rapide lorsqu'on approche de la surface, on voit que cette hypothèse n'est pas justifiée avec certitude.

Quant aux recherches expérimentales dans le domaine des fils fins, elles ont été guidées par les théories qui toutes ignorent l'influence du métal constituant le corps convectant et elles ne portent, dans la plupart des cas, que sur les fils de platine. Plusieurs raisons ont d'ailleurs dicté ce choix ; le métal se tréfile bien, s'obtient pur aisément, est inaltérable dans les conditions expérimentales usuelles et, surtout, on connaît bien la variation de sa résistance en fonction de la température, ce qui est d'une grande importance puisque le fil est utilisé comme thermomètre à résistance pour déterminer son échauffement.

Des progrès importants ont été réalisés ces dernières années dans l'élaboration des fils métalliques fins, ce qui permet d'utiliser des métaux variés tout en assurant la reproductibilité de l'état de surface. Nous avons, pour notre part, utilisé le polissage électrolytique car c'est un procédé qui non seulement permet de réaliser ces fils, mais constitue un moyen d'études de leurs propriétés. Nous avons pu ainsi mettre en évidence le rôle du métal lorsque le nombre de Grashof est faible [4] [11] [26] [33].

Après avoir défini ce qu'on appelle coefficient d'échange et coefficient de convection, nous décrirons la méthode de mesure du coefficient d'échange et les corrections qui permettent de passer du premier au deuxième. Enfin, nous donnerons les résultats expérimentaux que nous avons divisés en trois parties :

a) Etude de la convection dans l'air.

b) Convection naturelle dans l'hydrogène et l'hélium.

c) Convection naturelle dans d'autres gaz.

Tableau des notations utilisées.

l = distance ou longueur du fil (cm).
d = diamètre du fil (cm).
D = diamètre de l'enceinte (cm).
H = hauteur verticale ou hauteur du fil (cm).
S = surface (cm^2).
s = surface de la section du fil (cm^2).
T = température (°C).
T_0 = température de référence (°C).
θ = échauffement (°C).
Q = quantité de chaleur (cal).
Φ = flux thermique (cal/cm^2.s).
h = coefficient de transmission thermique (cal/cm^2.s.°C).
α = coefficient de convection thermique (cal/cm^2.s.°C).
R = résistance électrique du fil (ohms).
γ = résistance électrique de 1 cm de fil (ohms).
χ = résistivité électrique du fil (ohm/cm).
I = intensité électrique traversant le fil (ampères).
r = terme correctif dû au rayonnement (cal/cm^2.s.°C).
σ = coefficient de Stefan [cal.sec^{-1}.cm^{-2}.$(K°)^{-4}$].
e = pouvoir émissif de la surface du fil.
c = terme correctif dû à l'effet des bouts (cal/cm^2.s.°C).
Λ = conductibilité thermique du fil (cal/cm.s.°C).
g = accélération de la pesanteur (cm/s^2).
β = coefficient de dilatation à pression constante du gaz (°K^{-1}).
ρ = masse spécifique du gaz (g/cm^3).
c_p = chaleur spécifique du gaz à pression constante (cal/g.°C).
η = viscosité absolue ou dynamique du gaz (g/cm.s).
λ = conductibilité thermique du gaz (cal/cm.s.°C).
Nu = nombre de Nusselt (sans dimension).
Pr = nombre de Prandlt (sans dimension).
Gr = nombre de Grashof (sans dimension).

I. — Méthode de mesure.

Si un solide porté à la température T_1 est plongé dans un fluide à la température T_0 ($T_0 < T_1$), il perd en un temps dt une quantité de chaleur dQ proportionnelle à dt, à sa surface S et à l'échauffement $\theta = T_1 - T_0$. On peut donc écrire $dQ = h.S.dt.\theta$, ce qui permet de définir le *coefficient d'échange thermique superficiel :*

$$h = \left(\frac{dQ}{dt}\right)\frac{1}{S.\theta}. \qquad (1)$$

Le coefficient h s'exprime en calorie $seconde^{-1}$ cm^{-2} $degré^{-1}$.

Le *coefficient superficiel de convection* α se définit par une relation analogue à (1) mais où dQ représente la chaleur perdue par convection pendant le temps dt. α s'exprime également en calorie seconde^{-1} cm^{-2} degré$^{-1}$.

La perte totale dQ est la somme des pertes dues à la convection, au rayonnement et à la conduction par les extrémités du fil (effet des bouts). Désignons respectivement par r et c les rapports entre les pertes par rayonnement et par effet des bouts, d'une part, et le produit $S.dt.\theta$, d'autre part. Nous pouvons écrire :

$$h = \alpha + r + c. \tag{2}$$

Mesure du coefficient d'échange.

Parmi les différentes méthodes de mesure du coefficient h, nous avons choisi le procédé du fil chaud de Schleirmacher. Le fil, parcouru par un courant électrique d'intensité I, s'échauffe tant que les pertes de chaleur restent inférieures à l'apport par effet Joule. Lorsque les deux phénomènes se compensent, il se maintient à la température T_1 et l'on peut écrire :

$$h.S.\theta = \frac{1}{4,18} R_1 . I^2. \tag{3}$$

Pour déterminer θ, on utilise le fil comme thermomètre à résistance en appliquant la loi approximative $R_1 = R_0(1 + a\theta)$, R_1 étant la résistance à la température T_1, R_0 à la température T_0. On obtient :

$$\theta = \frac{1}{a}\left(\frac{R_1}{R_0} - 1\right)$$

et :

$$h = \frac{1}{4,18} \cdot \frac{R_1 I^2 a}{\pi d l\left(\frac{R_1}{R_0} - 1\right)} \tag{4}$$

(d, diamètre du fil, l, sa longueur).

Les mesures de I, R_1, R_0 se font au moyen d'un potentiomètre de précision en déterminant les différences de potentiel aux bornes d'une résistance étalon et du fil. En faisant varier T_0 et en traçant les courbes R_0 en fonction de T_0, on détermine le coefficient a de la relation :

$$R = R_0(1 + a\theta).$$

La longueur du fil se mesure avec une règle graduée et le diamètre avec un microscope. Cette dernière opération est longue et minutieuse, car il faut effectuer de nombreux pointés, l'erreur maximum varie de 1 p. 100 pour un diamètre de 50 microns à 5 p. 100 pour 20 microns. C'est pourtant le microscope qui donne les meilleurs résultats. Opérer

par pesées est en effet délicat ; d'autre part, la méthode électrique préconisée par certains auteurs est aléatoire, car déterminer le diamètre en mesurant la résistance du fil et en appliquant la relation de Pouillet $d = 2\sqrt{\frac{\chi l}{\pi R}}$ suppose que la résistivité χ est la même quel que soit d. Or, il s'est avéré qu'avec un même matériau, les fils fins tréfilés ont une résistivité qui dépend de leur diamètre, les recuits usuels n'effaçant pas complètement les traces des traitements antérieurs.

L'erreur expérimentale commise sur h est plus importante lorsque les fils sont très fins à cause de l'imprécision de la mesure de d et aussi lorsque l'échauffement est très faible car $\left(\frac{R_1}{R_0} - 1\right)$ est alors très petit. Cependant, pour $\theta \geqslant 20°$, l'erreur due aux mesures électriques est toujours inférieure à 1,5 p. 100, et lorsque le diamètre du fil atteint 100 microns ou plus, ce qui est le cas le plus usuel dans nos expériences, on a $\frac{\Delta h}{h} < 2{,}5$ p. 100.

Détermination du coefficient de convection.

On détermine le coefficient de convection à partir du coefficient d'échange en utilisant la relation (2) et en évaluant r et c.

Évaluation des pertes par rayonnement. — On calcule la différence entre les puissances dissipée et absorbée par rayonnement, au moyen de la loi de Stefan, et on en déduit le coefficient r utilisé dans la relation (2).

On a :

$$r = \frac{e\sigma[(T_0 + \theta)^4 - T_0^4]}{\theta}.$$

T_0, température de l'enceinte en °K.

σ, coefficient de Stefan égal à $1{,}4 \times 10^{-12}$ cal sec^{-1} cm^{-2} (°K)$^{-4}$.

e, pouvoir émissif du fil à la température $(T_0 + \theta)$ °K.

Comme les fils que nous étudions ont un pouvoir émissif ne dépassant guère 0,15, on peut obtenir $\frac{r}{h} \leqslant 1$ p. 100 si on limite l'échauffement à $\theta \leqslant 250°$. Dans ces conditions expérimentales les pertes par rayonnement sont inférieures à l'erreur effectuée sur la mesure de h et peuvent être négligées, la relation (2) devient donc :

$$h = c + \alpha. \tag{5}$$

Évaluation de l'effet des bouts. — Pour calculer les pertes dues à la conduction par les extrémités du fil (effet des bouts), il convient de

connaître la répartition de la température le long du fil, c'est-à-dire la fonction $T(x)$ définie entre $x=0$ et $x=l$, l étant la longueur du fil. Cette fonction se détermine au moyen de l'équation de la chaleur :

$$-\frac{d}{dx}\left(\Lambda(T).s.\frac{dT}{dx}\right)+p\,\alpha(T_0, T-T_0).[T-T_0]=\gamma(T).I^2.$$

Λ représente la conductibilité thermique du métal qui varie avec la température, s et p sont respectivement l'aire et le périmètre de la section droite du fil, α le coefficient de convection qui varie avec la température initiale T_0 et l'échauffement θ, enfin γ la résistance électrique de 1 cm de fil qui varie avec la température. En faisant les trois hypothèses suivantes [2] :

— Λ indépendant de T,
— $\gamma(T)=\gamma(T_0).[1+a(T-T_0)]$,
— $\alpha(T_0, T-T_0)$ fonction uniquement de T_0,

et en posant :

$$\gamma(T_0)=\gamma,$$
$$\alpha(T_0)=\alpha,$$

l'équation devient :

$$-\Lambda.s.\frac{d^2T}{dx^2}+p.\alpha.(T-T_0)=\gamma.[1+a(T-T_0)].I^2.$$

Sous cette forme, elle est facilement intégrable et les conditions aux limites sont :

$$T(o)=T(l)=T_0.$$

On suppose de plus qu'il existe vers le milieu du fil une région où la température est constante et égale à T_1, ce qui a été vérifié expérimentalement dans le cas de la convection naturelle et dans celui de la convection forcée avec vitesse d'écoulement parallèle au fil [25]. On a donc :

$$p.\alpha.(T_1-T_0)=\gamma.[1+a(T_1-T_0)].I^2.$$

Il importe en réalité d'évaluer la quantité :

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=0}=\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=l} \qquad \text{puisque} \qquad c=\frac{\Lambda d}{2l\theta}\cdot\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=0}.$$

Il est donc inutile d'intégrer complètement l'équation de la chaleur.

On multiplie les termes de cette équation par $\frac{dT}{dx}$ et on arrive à :

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)^2_{x=0}=\frac{p.\alpha.(T_1-T_0)^2}{\Lambda.s.[1+a(T_1-T_0)]}.$$

Par suite :

$$c=\frac{1}{l}\sqrt{\frac{\Lambda\alpha d}{1+a(T_1-T_0)}},$$

d'où :

$$h=\alpha+\frac{1}{l}\sqrt{\frac{\Lambda\alpha d}{1+a(T_1-T_0)}}. \qquad (6)$$

On voit que cette formule est obtenue au moyen de grossières approximations : α indépendant de $T - T_0$, Λ indépendant de T, etc., elle nécessite donc une vérification expérimentale. A cet effet, nous avons effectué des mesures avec des fils de différentes longueurs et nous avons tracé la courbe $h = f\left(\frac{1}{l}\right)$. Comme prévu par (6), on obtient une droite, et α étant l'ordonnée à l'origine, ce coefficient peut être déterminé par extrapolation graphique. Notons que la pente de la droite expérimentale est supérieure à la pente calculée, mais la différence est d'autant moins forte que le coefficient de convection est plus grand. Par exemple, des fils de nickel subissant un échauffement $\theta = 53°$ placés dans l'air calme donnent $h = 35 \cdot 10^{-4}$ et la pente calculée est $2 \cdot 10^{-3}$ tandis que la pente expérimentale est $3{,}5\ 10^{-3}$; placés dans l'hydrogène calme, rigoureusement dans les mêmes conditions, on a $h = 157 \cdot 10^{-4}$ et les pentes calculée et expérimentale sont respectivement $5 \cdot 10^{-3}$ et $7 \cdot 10^{-3}$.

Si le fil a une longueur suffisante, les pertes par effet des bouts sont pratiquement négligeables ; autrement dit, à l'erreur de mesure près $\left(\frac{\Delta h}{h} \leqslant 2{,}5 \text{ p. } 100\right)$, la valeur de h se confond avec celle de α déduite de la relation (6). Par exemple, un fil de nickel de 100 microns de diamètre placé horizontalement dans l'air calme à 25° C donne pour $\theta = 53°2$:

l	$h \times 10^5$
93,70 cm	353
80,85	355
72,45	356
40,70	358
28,63	359

Par extrapolation, on obtient :

$$\alpha = 349 \cdot 10^{-5}$$

et l'on voit qu'en confondant α et h relatifs à un fil de longueur 93,7 cm on commet une erreur de l'ordre de 1 p. 100.

Une autre méthode permet d'obtenir le coefficient de convection directement corrigé de l'effet des bouts [12]. Deux fils de longueurs différentes l_1 et l_2 sont placés en série et étudiés dans les mêmes conditions expérimentales. Pour chacun de ces fils, on suppose qu'il existe, d'une part une région centrale à température constante T_1 et d'autre part, à chaque extrémité, une région (de longueur δ) où la température varie de T_0 à T_1.

La résistance du premier fil est donc :

$$R_1 = 2\int_0^\delta \gamma(T).dx + [l_1 - 2\delta].\gamma(T_1),$$

et celle du second :

$$R_2 = 2\int_0^\delta \gamma(T).dx + [l_2 - 2\delta].\gamma(T_1).$$

La différence des résistances des deux fils représente donc celle d'un fil fictif de longueur $l_1 - l_2$ ne présentant plus d'effet des bouts. En appliquant cette méthode au cas du fil de nickel cité plus haut, on trouve, avec $\theta = 53°2$:

$$\alpha = 351.10^{-5}$$

On voit donc qu'il est possible de déterminer α de plusieurs manières avec une bonne précision. Nous indiquons ci-dessous les valeurs de α obtenues, pour différents échauffements, par extrapolation graphique et par la méthode des deux fils.

θ	26°6	53°2	84°0	108°2	139°7
$\alpha.10^5$ (extrapolation)	333	351	363	368	371
$\alpha.10^5$ (méthode des deux fils)	332	349	361	367	370

II. — Conditions expérimentales.

Nous avons déterminé le coefficient de convection naturelle relatif à des fils de métaux différents, de diamètres compris entre 25 et 130 microns et subissant des échauffements inférieurs à 250° dans les gaz suivants : air, He, H_2, O_2, N_2, CO_2, Ne, A, Kr, Xe. L'hydrogène électrolytique était produit au Laboratoire, Les autres gaz provenaient de la société l'Air Liquide, les gaz rares étant indiqués spectroscopiquement purs. Le gaz était à la température $T_0 = 25°$ C, sous la pression atmosphérique. Le fil était placé suivant l'axe d'une enceinte cylindrique maintenue à température constante (25° C) au 1/20 de degré près. Dans l'air, nous avons effectué des mesures avec deux enceintes de diamètres respectifs 5 et 9 cm, les résultats obtenus ne différaient pas et, nous basant sur les indications de la littérature [32], nous avons estimé que ces enceintes étaient suffisamment grandes pour que leurs parois ne perturbent pas la convection du fil. Nous avons donc utilisé une enceinte de 5 cm de diamètre.

Dans nos conditions expérimentales, nous avons trouvé que le rapport entre les coefficients relatifs aux positions horizontale et verticale

du fil était pratiquement constant et environ égal à 1,2 conformément aux indications de la littérature [32]. Ceci permet de limiter l'exposé aux résultats obtenus dans une seule position.

Pour les déterminations dans l'air, nous avons utilisé des fils dont la longueur pouvait atteindre 1 m, disposés horizontalement.

Pour la détermination du coefficient de convection naturelle dans les autres gaz (H_2, He, N_2, O_2, CO_2, Ne, A, Kr, Xe), il était plus commode d'opérer dans une enceinte cylindrique d'axe vertical. Les fils avaient environ 12 cm de longueur ; le diamètre de l'enceinte 5 cm ou 20 cm. On faisait le vide dans l'enceinte puis on l'emplissait de gaz à la pression atmosphérique ; les variations de pression consécutives à l'échauffement du fil étaient évitées en modifiant le volume offert au gaz.

III. — Présentation des résultats au moyen des nombres sans dimension.

Afin de comparer nos résultats aux données de la littérature, nous avons utilisé les nombres sans dimension que l'on fait intervenir dans l'étude de la convection naturelle. Ce sont les nombres de Nusselt : $Nu = \frac{\alpha d}{\lambda}$, de Grashof : $Gr = \frac{g\beta\rho^2 d^3 \theta}{\eta^2}$ et de Prandtl : $Pr = \frac{c_p \eta}{\lambda}$, avec :

ρ masse spécifique du gaz.
g accélération de la pesanteur.
β coefficient de dilatation du gaz à pression constante.
c_p chaleur spécifique du gaz à pression constante.
η viscosité absolue ou viscosité dynamique du gaz.
λ conductibilité thermique du gaz.

Ces nombres contiennent huit grandeurs physiques Φ (flux thermique), θ, d, λ, η, ρ, c_p, β dépendant de cinq unités fondamentales (Φ, θ, masse, longueur, temps). D'après le théorème de Vaschy, il n'existe donc que trois grandeurs sans dimension, indépendantes, et l'étude de la convection naturelle revient à écrire une relation entre Nu, Pr et Gr, que l'on peut d'ailleurs expliciter par rapport à Nu:

$$Nu = f\,(Pr, Gr).$$

Pour des échauffements peu élevés [16], les vitesses de déplacement du gaz induites par le champ de température sont faibles, on peut alors négliger les termes d'inertie dans les équations de l'hydrodynamique. Dans ce cas, il n'apparaît plus que le coefficient Nu et un autre terme sans dimension qui n'est autre que (Pr Gr). L'équation précédente devient donc :

$$Nu = f\,(Pr\,Gr).$$

Elle avait été établie par L. Lorentz [22] grâce à des considérations théoriques.

De nombreux auteurs [10], [18], [30], [32] se préoccupent de trouver une relation universelle entre Nu et (Pr Gr). Il faut observer à ce sujet qu'étant donné le grand nombre de variables intervenant dans le produit (Pr Gr) ce dernier peut avoir la même valeur dans des conditions expérimentales très diverses (voir par exemple [18]).

Pour les fortes valeurs du produit (Pr Gr) ($\text{Pr Gr} > 10^5$) on s'accorde généralement sur une relation de la forme :

$$\text{Nu} = \text{A} \, (\text{Pr Gr})^{1/4}.$$

A étant une constante, et la longueur caractéristique intervenant dans Nu et Gr étant le diamètre pour un cylindre horizontal, la hauteur pour une plaque verticale. En opérant sur des surfaces planes verticales, nous avons vérifié cette relation. Il ne semble pas que dans ce domaine expérimental il y ait influence de la nature du métal constituant le corps convectant.

Pour des valeurs plus faibles du produit (Pr Gr), on trouve de grosses divergences dans la littérature au sujet de la relation $\text{Nu} = f\,(\text{Pr Gr})$. A titre d'exemple, voici les relations données par quelques auteurs pour les cylindres horizontaux :

— Rice [30] :

$$\text{Nu} = \frac{2}{\text{Ln}\left[1 + \dfrac{2 \times 2{,}27}{(\text{Pr Gr})^{1/4}}\right]}.$$

— Elenbass [10] :

$$\text{Nu}_{dT_1} \exp\left(-\frac{2}{\text{Nu}_{dm}}\right) = \text{C} \, \frac{(\text{Pr Gr})^{1/3}_{dT_1}}{\psi(\text{Pr Gr})_{dT_1}}$$

(C, une constante $\sim 0{,}16$; ψ une fonction déterminée expérimentalement).

Senftleben [32] :

$$\text{Nu} = \frac{2}{\text{Ln}\,\dfrac{\varepsilon}{\xi}}\left[1 - \frac{0{,}033}{\text{Ln}\,\dfrac{\varepsilon}{\xi}\,.(\text{Gr Pr})^{1/4}}\left\{\sqrt{1 + \frac{\text{Ln}\,\dfrac{\varepsilon}{\xi}\,.(\text{Gr Pr})^{1/4}}{0{,}033}} - 1\right\}\right]$$

avec :

$$\frac{\varepsilon}{\xi} = 1 + \frac{4{,}5}{(\text{Gr Pr})^{1/4}}.$$

— Kyte, Madden et Piret [18] :

$$10^{-7} < (\text{Pr Gr})_{dm} < 10^{1,5} \qquad \text{Nu} = \frac{1}{\text{Ln}\left[1 + \dfrac{7{,}09}{(\text{Pr Gr})^{0,37}_{dm}}\right]}$$

$$10^{1,5} < (\text{Pr Gr})_{dm} < 10^{9} \qquad \text{Nu} = \frac{1}{\text{Ln}\left[1 + \dfrac{5{,}01}{(\text{Gr Pr})^{0,26}_{dm}}\right]}.$$

Pour les cylindres verticaux, on ajoute le nombre sans dimension $\frac{d}{H}$ (H = hauteur du cylindre), et l'on trouve les formules suivantes :

— Elenbass [10] :

$$Nu_{dT_1} \cdot \exp\left(-\frac{2}{Nu_{dm}}\right) = 0,6 \frac{(Gr\,Pr)_{dT_1}^{1/3}}{[Gr\,Pr]_{HT_1}^{1/12}}.$$

— Senftleben [32] :

$$Nu = \frac{H}{\xi} \cdot \frac{1}{Ln\frac{\varepsilon}{\xi}} \cdot \left[1 - \frac{0,102}{Ln\frac{\varepsilon}{\xi}\cdot(Gr\,Pr)^{1/4}}\left\{\sqrt{1 + \frac{Ln\frac{\varepsilon}{\xi}\cdot(Gr\,Pr)^{1/4}}{0,130}} - 1\right\}\right]$$

avec : $$\frac{\varepsilon}{\xi} = 1 + \frac{H}{\xi} \cdot \frac{1\,67}{(Gr\,Pr)^{1/4}}.$$

— Kyte, Madden et Piret [18] :

$$10^{-11} < \left(Gr\,Pr\,.\,\frac{d}{H}\right) < 10^{-4,5} \qquad Nu = \frac{1}{Ln\left[1 + \frac{4.47}{\left(Gr\,Pr\,.\,\frac{d}{H}\right)_{dm}^{0,26}}\right]}.$$

Toutes ces formules reposent sur l'hypothèse de l'égalité des températures du solide et du gaz à l'interface et ne font pas intervenir le métal.

Par ailleurs, de très nombreux expérimentateurs [voir par exemple 7*a*, 7*b*, 31*a*, 31*b*] présentent leurs résultats en utilisant comme coordonnées log Nu et log (Pr Gr). Leurs points expérimentaux étant alignés dans un certain domaine du produit (Pr Gr), ils donnent à la fonction Nu = *f* (Pr Gr) une expression monôme :

$$Nu = A\,(Pr\,Gr)^n,$$

A et *n* étant des constantes sans dimension qui dépendent du domaine des valeurs de (Pr Gr) où la droite expérimentale a été tracée. En général, *n* tend vers 1/4 lorsque (Pr Gr) augmente et demeure inférieur à 1/4 lorsque (Pr Gr) est inférieur à 10^5.

Nous avons étudié la convection naturelle dans un domaine expérimental correspondant à des valeurs de (Pr Gr) comprises entre $0,8 \cdot 10^{-5}$ et 0,35 avec des fils de natures différentes. Comme aucune des formules théoriques précitées ne tient compte du corps convectant, nos résultats ne peuvent les vérifier.

Pour chiffrer l'influence du corps convectant, nous avons présenté nos résultats en coordonnées logarithmiques log Nu, log (Pr Gr) et nous les avons traduits en relations empiriques $Nu = A\,(Pr\,Gr)^n$ lorsque c'était possible.

Dans le calcul des nombres sans dimension, les auteurs tiennent généralement compte de la variation des constantes physiques du gaz en fonction de la température, soit en les calculant pour une température intermédiaire entre celle T_1 du fil et celle T_0 de l'enceinte (Rice [30] utilise la moyenne arithmétique si l'échauffement est inférieur à 100° C et la moyenne géométrique si l'échauffement est plus grand), soit en adoptant les valeurs moyennes des fonctions $\rho(T)$, $\eta(T)$... dans l'intervalle (T_0, T_1), par exemple :

$$\rho_m = \frac{1}{T_1 - T_0} \int_{T_0}^{T_1} \rho(T) dT.$$

Ces procédés sont très approximatifs puisqu'ils affectent à peu près du même poids les températures voisines de celles du fil et les températures voisines de T_0 qui intéressent des zones de gaz beaucoup plus importantes. Après quelques essais, nous avons préféré adopter les valeurs des constantes physiques du gaz correspondant à la température de référence $T_0 = 25°$ C; l'erreur ainsi commise est d'autant plus petite que l'échauffement est plus faible. Les valeurs utilisées sont données dans le tableau ci-dessous, en unités C. G. S.

Tableau I

Gaz	$\beta.10^5$	$\rho.10^3$	c_p	$\eta.10^4$	$\lambda.10^5$
Air	367,0 [27]	1,1845 [5], [27]	0,237 [27]	1,8579 [27]	6,263 [13]
H_2	366,1 [27]	0,082305 »	3,41 [27]	0,89618 [5], [27]	43,1 [13]
He	365,9 [5]	0,16206 »	1,243 [5]	1,9973 [28], [29]	36,5 [6]
N_2	367,1 [5], [27]	1,1455 »	0,242 [27]	1,7930 [5], [27]	6,225 [14]
O_2	367,3 [5], [27]	1,3090 »	0,224 [27]	2,0706 »	6,316 [14]
CO_2	371,0 [27]	1,8092 »	0,231 [27]	1,5094 »	3,84 [15]
Ne	366,1 [5]	0,79841 »	0,2485 [5]	3,1681 [28], [29]	11,68 [6]
A	367,2 [5]	1,6331 »	0,125 [5]	2,2669 [28], [29]	4,34 [6]
Kr	368,8 [5]	3,3361 »	0,0597 [5]	2,5313 [28], [29]	2,276 [6]
Xe	373,5 [5]	5,2294 »	0,0384 [5]	2,2995 [28], [29]	1,334 [6]

IV. — Convection naturelle dans l'air.

La figure 1 présente, en coordonnées α et θ, un ensemble de résultats obtenus avec divers métaux. Le diamètre du cylindre variait, suivant les fils, de 99 à 105 microns ; les échauffements étaient inférieurs à 250° C et la température de référence T_0 égale à 25° C.

Le coefficient de convection est une fonction croissante de l'échauffement, différente d'un fil à l'autre. On constate des similitudes entre les courbes relatives à des métaux de propriétés voisines tels que Fe et Ni, Ag, Au et Cu, Pt et Pd. Dans chaque groupe, les courbes se rappro-

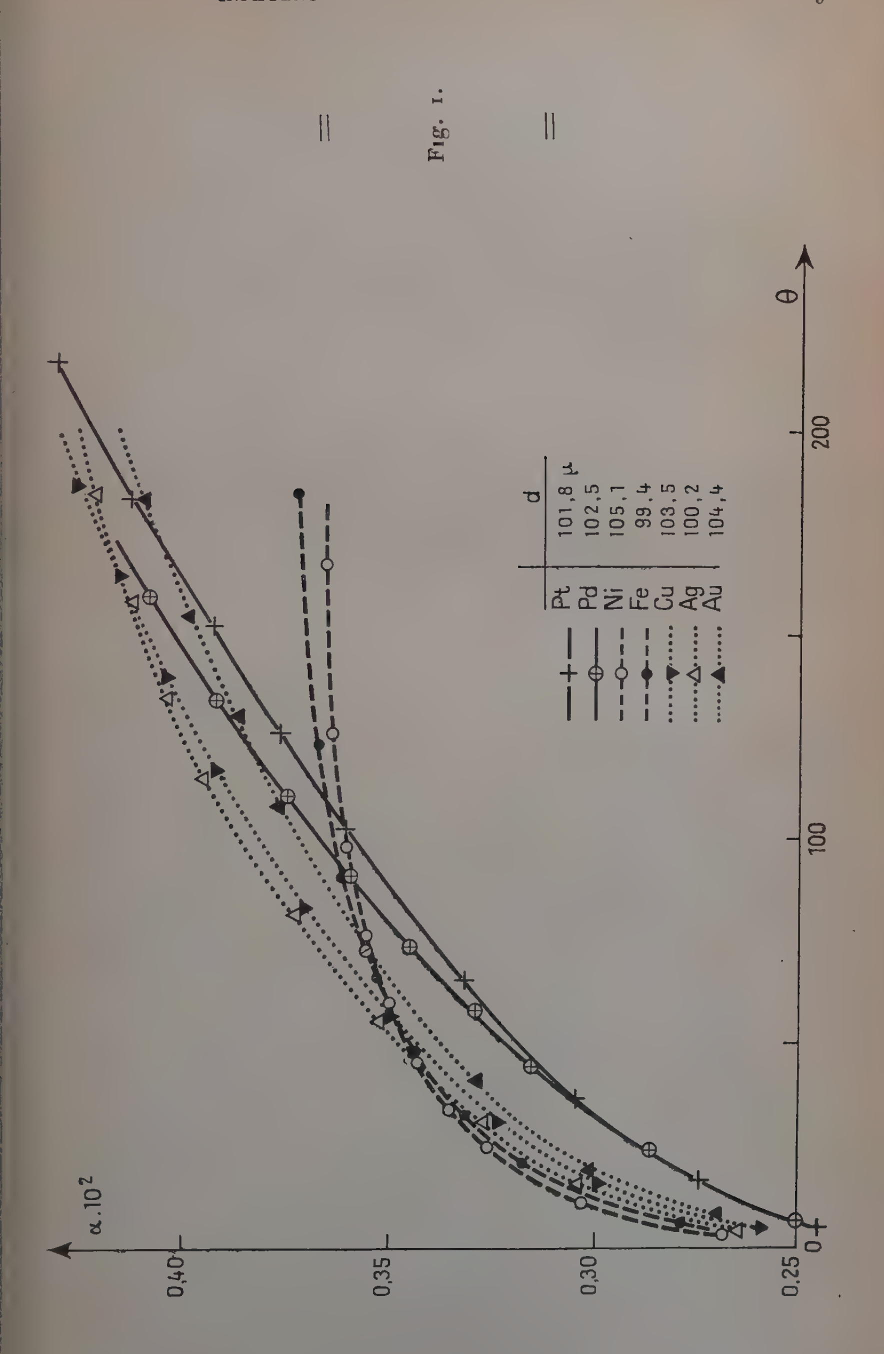

α.10²
0,40
0,35
0,30
0,25
0
100
200
θ
d
Pt 101,8 μ
Pd 102,5
Ni 105,1
Fe 99,4
Cu 103,5
Ag 100,2
Au 104,4

Fig. 1.


Nu
0,6
0,5
0,4
0
10·10⁻³
20·10⁻³
Pr Gr
d
Pt 101,8 μ
Pd 102,5 "
Ni 105,1 "
Fe 99,4 "
Cu 103,5 "
Ag 100,2 "
Au 104,4 "

Fig. 2.

chent les unes des autres lorsque l'échauffement est faible et elles s'écartent lorsqu'il est plus important.

La figure 2 présente les mêmes résultats que la figure 1 mais en utilisant les coordonnées Nu et (Pr Gr) ; l'allure générale reste la même, les légères modifications que l'on observe dans la position relative des courbes sont dues à l'influence du diamètre du cylindre sur les valeurs de Nu et Gr, les diamètres n'étant pas exactement les mêmes. Notons qu'avec les très faibles échauffements, l'influence du métal est importante bien que l'erreur commise en utilisant dans Nu et Pr Gr les valeurs des constantes physiques à 25° C soit très faible.

TABLEAU II

Métal	A conductibilité calorifique du métal cal. $cm^{-1}.s^{-1}$, $°C^{-1}$	Pr Gr étudiés	n	Domaine de validité de Nu = A (Pr Gr)^n
Cu	0,91	$5.10^{-4} <$ Pr Gr $< 2.10^{-2}$	0,125	$5.10^{-4} <$ Pr Gr $< 10^{-2}$ ($5° < \theta < 100°$)
Ag	0,99		0,125	
Au	0,70		0,125	
Fe	0,17	$5.10^{-4} <$ Pr Gr $< 2.10^{-2}$	0,090	$5.10^{-4} <$ Pr Gr $< 7.10^{-3}$ ($5° < \theta < 70°$)
Ni	0,14	$5.10^{-4} <$ Pr Gr $< 1,5\ 10^{-2}$	0,090	
W	0,38	$5.10^{-4} <$ Pr Gr $< 2,2.10^{-2}$	0,083	$5.10^{-4} <$ Pr Gr $< 10^{-2}$ ($5° < \theta < 100°$)
Al	0,55		0,084	
Pt	0,17	$5.10^{-4} <$ Gr Pr $< 2,2.10^{-2}$	0,220	$6.10^{-3} <$ Pr Gr $< 2,2.10^{-2}$ ($60° < \theta < 220°$)
Pd	0,17		0,232	»
Pt Rh	—	$5.10^{-4} <$ Pr Gr $< 2,7.10^{-2}$	0,214	$7.10^{-3} <$ Pr Gr $< 2,7.10^{-2}$ ($70° < \theta < 270°$)

En examinant les variations de log Nu en fonction de log (Gr Pr), on constate que dans un domaine limité il est possible de présenter les résultats sous la forme Nu = A (Pr Gr)^n. Les coefficients A et n sont des paramètres qui, pour un gaz donné, dépendent du métal constituant le fil. On peut constater que les métaux se rangent en deux

groupes : les uns (Ni, Ag, Au, Cu, Al, Fe, W) vérifient les relations $Nu = A\,(Pr\;Gr)^n$ lorsque l'échauffement est très faible et s'en écartent ensuite ; les autres (Pt, Pd) ne la suivent que lorsque la différence de température entre le fil et l'enceinte est déjà suffisamment importante.

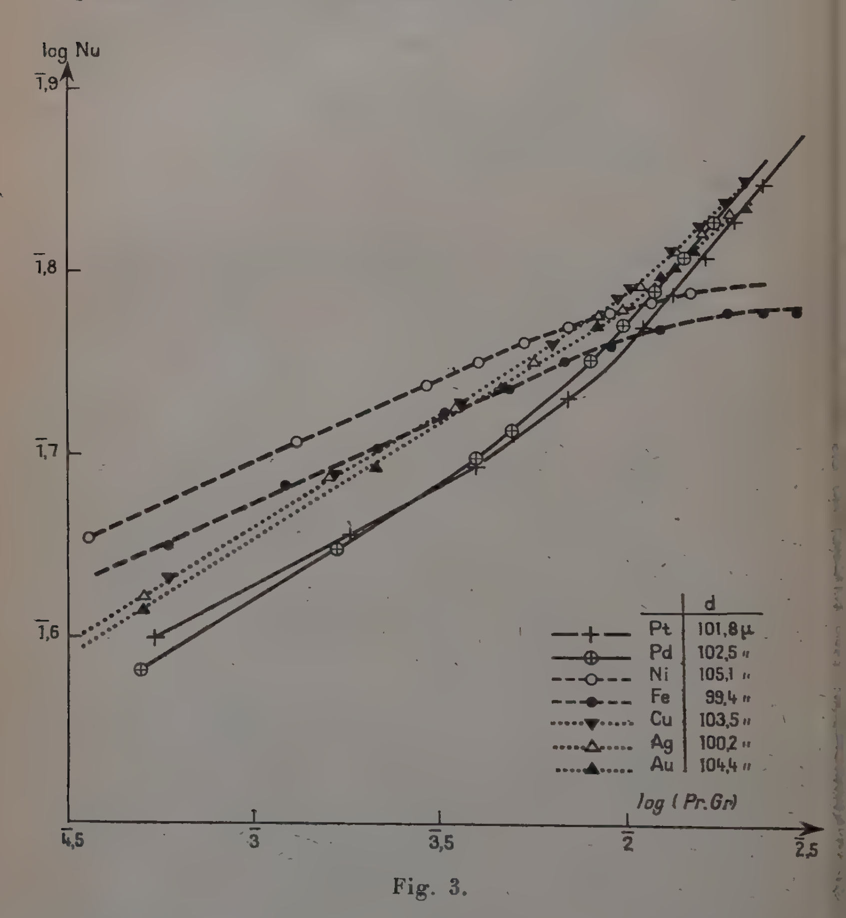


Fig. 3.

Le tableau II résume les résultats obtenus dans l'air calme. On trouve A et n indépendants de la conductibilité calorifique du fil, ce qui confirme encore que l'échange de chaleur entre le fil et le gaz n'est pas influencé par la conduction (effet des bouts) et que les différentes valeurs observées pour A et n sont liées au matériau constituant le fil.

Des mesures portant sur des fils dont les diamètres étaient compris entre 25 et 130 microns confirment que la relation $Nu = A(Pr\;Gr)^n$ ne suffit pas à rendre compte de nos résultats. En effet, si pour un même

métal n ne dépend pas de d, A en dépend d'une façon particulière à chaque métal :

fils d'argent : A est proportionnel à $d^{-0,37}$,
fils de platine : A est proportionnel à $d^{-0,50}$,
fils de nickel : A est proportionnel à $d^{-0,07}$.

Il est donc impossible de représenter les variations de Nu en fonction de θ et de d au moyen d'une expression $\mathrm{Nu} = \mathrm{A}\,(\mathrm{Pr\,Gr})^n$, dans laquelle A et n seraient des nombres sans dimension.

Il était important d'établir si l'influence du corps convectant était particulière à la convection naturelle ou si elle s'exerçait encore en convection forcée. Dans ce but nous avons comparé les coefficients d'échange de 3 fils de Pt, Ni et Ag mesurés dans l'air calme et dans l'air s'écoulant parallèlement au fil. Les fils de 25 cm de longueur et 100 microns de diamètre étaient placés horizontalement dans l'axe d'une enceinte cylindrique maintenue à 25° C et parcourue par un courant d'air de vitesse et de température rigoureusement constantes. Le tableau III groupe les valeurs de h pour un échauffement de 150° C.

Tableau III

	Ni		Pt		Ag	
	h	c/h	h	c/h	h	c/h
Air calme . . .	0,37 ± 0,013	1,9 p. 100	0,42 ± 0,015	2,2 p. 100	0,48 ± 0,017	4,3 p. 100
Air en mouvement.	0,44 ± 0,015	1,8 p. 100	0,52 ± 0,018	2,0 p. 100	0,61 ± 0,022	4,0 p. 100

La première ligne concerne les mesures effectuées dans l'air calme, la deuxième la convection forcée, la vitesse de l'air au voisinage du fil étant de 2,2 m/seconde. L'erreur expérimentale est 2,5 p. 100 et les pertes par rayonnement sont au maximum 0,3 p. 100 des pertes totales. Quant aux pertes dues à la conduction par les deux extrémités (effet des bouts), elles ont été calculées à l'aide de l'équation (6) ; on voit qu'elles sont inférieures aux erreurs de mesure pour le nickel et le platine, légèrement supérieures dans le cas de l'argent. Les importantes différences entre les coefficients h des trois fils ne peuvent donc s'expliquer que par des coefficients de convection différents d'un fil à l'autre.

V. — Convection naturelle dans l'hydrogène et l'hélium.

Pour expliquer les singularités de la convection naturelle par les fils fins, on peut envisager que leur grande convexité entraîne une forte valeur du gradient de température à leur surface, occasionnant ainsi une turbulence susceptible de perturber la couche de gaz adsorbée à la surface du métal. Comme la stabilité de cette couche croît avec le pouvoir d'adsorption du gaz à la surface du métal, nous avons pensé que l'influence du métal devait être plus importante avec l'hydrogène et l'hélium qui s'adsorbent beaucoup moins que l'air. On sait en effet [1] [8] [20], que deux grandeurs interviennent dans les phénomènes d'adsorption : le nombre ν de molécules heurtant l'unité de surface par unité de temps et la vie moyenne τ d'une molécule adsorbée sur la surface. La quantité de gaz adsorbé est donc caractérisée par le produit $\nu\tau$. Or, d'après la théorie cinétique des gaz :

$$\nu = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}}.$$

p, pression du gaz,
m, masse de la molécule,
k, constante de Boltzmann,
T, température en °K,

et d'après la mécanique statistique :

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{Q}{Tk}}.$$

τ_0, période d'oscillation des molécules adsorbées sur la surface,
Q, énergie d'adsorption de la molécule.

A 20° C et sous la pression atmosphérique, le produit $\nu\tau$ prend les valeurs suivantes :

He	$9{,}4 \cdot 10^{10}$
H_2	$150 \cdot 10^{10}$
Air	$3\,000 \cdot 10^{10}$

Mais l'hydrogène a, de plus, la faculté de pénétrer dans divers métaux ; cette pénétration, qui dépend de la nature et de l'état de surface du métal au contact du gaz, ne peut qu'accentuer l'influence de l'interface métal-gaz. Aussi, pour éliminer les modifications apportées dans les résultats par cette pénétration, nous avons étudié parallèlement la convection dans l'hydrogène et dans l'hélium. Avec le palladium qui peut retenir de grandes quantités d'hydrogène, il s'est avéré que la résistance électrique mesurée immédiatement après l'admission du gaz présentait un cycle d'hystérésis ; il faut laisser séjourner le fil dans l'hydrogène plusieurs semaines avant de pouvoir obtenir des résultats réversibles.

Les résultats présentés dans ce paragraphe et dans le suivant concernent des fils de divers métaux (Pt, Ag, Ni, Fe) et de différents diamètres, les mesures étant effectuées en position verticale dans une enceinte de 5 cm ou 20 cm de diamètre, sous la pression atmosphérique et à la température de référence $T_0 = 25°$ C. Dans la présentation des résultats au moyen des nombres sans dimension, le rapport d/H intervient puisque le fil est vertical. Aussi, les graphiques $Nu = f(Pr\,Gr)$ de ce paragraphe et du suivant ne donneront-ils que des résultats expérimentaux relatifs aux mêmes valeurs de d (100 microns) et H (environ 12,5 cm).

D'autre part, les valeurs de Pr Gr correspondant à nos mesures dans H_2 et He sont comprises entre $0{,}8 . 10^{-5}$ et $63 . 10^{-5}$. Or, certains auteurs [32] ont trouvé que pour ces faibles valeurs de Pr Gr, une enceinte de 5 cm de diamètre perturbait la convection. Nous avons constaté, en utilisant un fil de 100 microns de diamètre, dans une enceinte de 20 cm de diamètre remplie d'hélium ou d'hydrogène, que la courbe était modifiée pour $Pr\,Gr < 2 . 10^{-4}$. A titre d'exemple nous avons représenté sur la figure 4 pour le fil de Nickel à la fois les mesures effectuées avec une enceinte de 5 cm de diamètre (courbes 1) et avec une enceinte de 20 cm de diamètre (courbes 2) ; on voit que les courbes se confondent, pour $Pr\,Gr \geqslant 2 . 10^{-4}$.

Les courbes de variation de Nu en fonction de (Pr Gr) n'ont pas la même allure avec les divers métaux étudiés, mais il existe une ressemblance entre les courbes obtenues dans l'hydrogène et l'hélium avec le même métal. La courbe relative au fer (non représentée sur la figure) présente une allure analogue à celle du nickel et se place au-dessus de cette dernière comme dans le cas de l'air.

Les résultats relatifs à chaque métal peuvent être représentés par une relation de la forme $Nu = A\,(Pr\,Gr)^n$ valable dans un certain domaine du produit (Pr Gr) ; n et A dépendent de la nature du fil. Le tableau IV indique les valeurs de n ainsi que les limites de validité de la relation $Nu = A\,(Pr\,Gr)^n$ pour les différents métaux.

En comparant les valeurs de n des tableaux II et IV, on remarque que le rôle du corps convectant est ici plus net que dans l'air.

Nous avons examiné l'effet d'une modification de l'état de surface du fil en utilisant des fils bruts de tréfilage et des fils ayant subi un polissage électrolytique. Avec l'hydrogène, nous nous sommes également préoccupés de voir le rôle de la pureté du gaz, on a employé pour cela d'une part l'hydrogène électrolytique, d'autre part l'hydrogène de pureté commerciale. Nous exposons les résultats en comparant les variations du coefficient de convection α en fonction de l'échauffement.

En étudiant des fils de nickel pris bruts de tréfilage ou polis électrolytiquement, nous avons constaté que le coefficient augmente avec le degré de polissage du fil. α est plus fort pour un fil poli que pour un fil brut de même diamètre et l'écart est plus grand dans le cas de l'hydro-

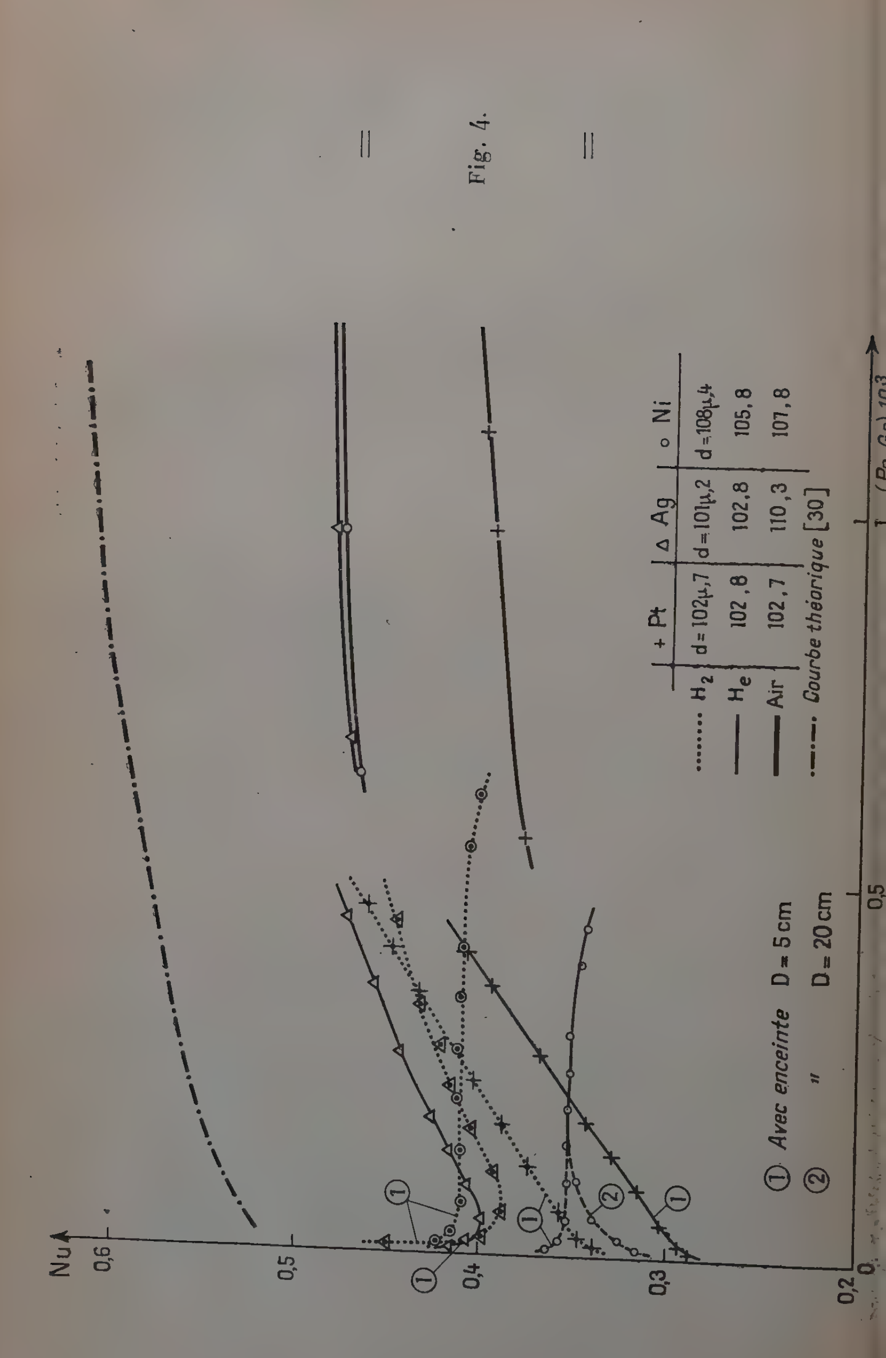

Nu
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0
0,5
1
+ Pt
Δ Ag
○ Ni
H2 d = 102μ,7 d = 101μ,2 d = 108μ,4
He 102,8 102,8 105,8
Air 102,7 110,3 107,8
Courbe théorique [30]
① Avec enceinte D = 5 cm
② " D = 20 cm
①
②

Fig. 4.

TABLEAU IV

(D = 5 cm)

Gaz	Métal	(Pr Gr) étudiés	n	Domaine de validité de $Nu = A[Pr\ Gr]^n$
H_2	Pt	$Pr\ Gr < 5,12.10^{-4}$	0,150	$1,16.10^{-4} < Pr\ Gr < 5,12\ 10^{-4}$ $(50° < \theta < 220°)$
	Ag	$Pr\ Gr < 5,12.10^{-4}$	0,073	$0,45.10^{-4} < Pr\ Gr < 5,12.10^{-4}$ $(20° < \theta < 230°)$
	Ni	$Pr\ Gr < 6,30.10^{-4}$	0	$0,82.10^{-4} < Pr\ Gr < 4,65.10^{-4}$ $(30° < \theta < 170°)$
	Fe	$Pr\ Gr < 5,55.10^{-4}$	0	$0,42.10^{-4} < Pr\ Gr < 4,27.10^{-4}$ $(20° < \theta < 200°)$
He	Pt	$Pr\ Gr < 4,49.10^{-4}$	0,180	$0,90.10^{-4} < Pr\ Gr < 4,49.10^{-4}$ $50° < \theta < 250°)$
	Ag	$Pr\ Gr < 4,31.10^{-4}$	0,096	$0,63.10^{-4} < Pr\ Gr < 4,31.10^{-4}$ $(35° < \theta < 240°)$
	Ni	$Pr\ Gr < 4,70.10^{-4}$	0	$0,49\ 10^{-4} < Pr\ Gr < 2,94.10^{-4}$ $(25° < \theta < 150°)$
	Fe	$Pr\ Gr < 4,29\ 10^{-4}$	0	$0,33.10^{-4} < Pr\ Gr < 2,97.10^{-4}$ $(20° < \theta < 180°)$

gène que dans celui de l'hélium : pour deux fils de diamètres respectifs 69,3 microns et 64,3 microns, cet écart est d'environ 3 p. 100 dans l'hélium et dépasse 5 p. 100 dans l'hydrogène. Or, la pénétration de l'hydrogène est plus facile sur une surface polie que sur une surface brute [17]. Il semble donc que cette pénétration intervienne également pour accentuer l'influence du métal sur la convection.

En étudiant l'influence de la pureté de l'hydrogène, nous avons constaté qu'avec un métal déterminé, les courbes $\alpha = f(\theta)$ obtenues avec le gaz pur et avec le gaz commercial avaient sensiblement la même allure, mais que celles relatives au gaz pur se placent au-dessus des secondes. Pour un échauffement donné, la présence d'impuretés

dans le gaz abaisse donc la valeur du coefficient de convection. Cet abaissement, qui diminue légèrement quand θ croît, est de l'ordre de :

12 à 16 p. 100	pour un fil de	Pt	de diamètre	100 microns environ
5 à 8 »	»	Ag	»	50 »
15 à 16 »	»	Ni	»	100 »

Bien que l'influence de l'interface métal-gaz sur la convection soit plus nette dans le cas de H_2 et He que dans le cas de l'air l'adsorption seule n'explique pas le rôle du métal. En effet pour les différents métaux les courbes obtenues dans H_2 et He se ressemblent alors que les produits $\nu\tau$ de ces deux gaz sont notablement différents.

VI. — Convection naturelle dans d'autres gaz.

Pour nous placer dans des conditions voisines d'adsorption des gaz sur le métal, nous avons étudié la convection dans l'oxygène, l'argon, l'azote et l'anhydride carbonique qui ont des produits $\nu\tau$ du même ordre de grandeur (3.10^{13}), mais des propriétés physiques et chimiques très différentes. Il n'est pas évident que l'activité chimique du gaz sur le métal (par exemple l'oxydation du métal) soit sans influence sur le mécanisme du transfert de l'énergie ; on pourrait par exemple imaginer la formation réversible d'un composé superficiel qui perturberait les échanges de chaleur ; dans cet ordre d'idées, il était intéressant de comparer l'oxygène et l'azote. D'autre part, nous avons étudié quelques gaz monoatomiques afin de les comparer à l'hélium et à l'argon.

Les figures 5 et 6 groupent les courbes $\alpha(\theta)$ et Nu (Pr Gr) obtenues avec des fils de platine, argent et nickel dont le rapport d/H était sensiblement le même ($d \sim 100$ microns ; $H \sim 12,5$ cm). Les échauffements étaient compris entre 5° et 250° C, ce qui donne : $5.10^{-4} < \text{Pr Gr} < 4\ 10^{-2}$ pour O_2, N_2, A ; $8.10^{-5} < \text{Pr Gr} < 5\ 10^{-3}$ pour Ne ; et $2.10^{-3} < \text{Pr Gr} < 0,15$ pour CO_2. On se trouve donc dans le même domaine de valeurs du produit Pr Gr qu'avec l'air, et le diamètre 5 cm adopté pour l'enceinte est suffisant pour que la convection ne soit pas perturbée. Ces courbes présentent des allures analogues à celles obtenues dans l'air avec les métaux correspondants. Toutes les fonctions $\alpha(\theta)$ et Nu (Pr Gr) sont croissantes ; en coordonnées logarithmiques (fig. 7), on obtient encore des portions de droite.

On constate que les courbes Nu (Pr Gr) relatives à O_2, N_2, CO_2 sont voisines, c'est-à-dire que pour une même valeur de (Pr Gr) le nombre Nu est du même ordre de grandeur. Il en est de même avec Kr, Xe, Ne, A dont les courbes ne sont pas figurées.

Le métal du corps convectant intervient donc pour modifier l'allure

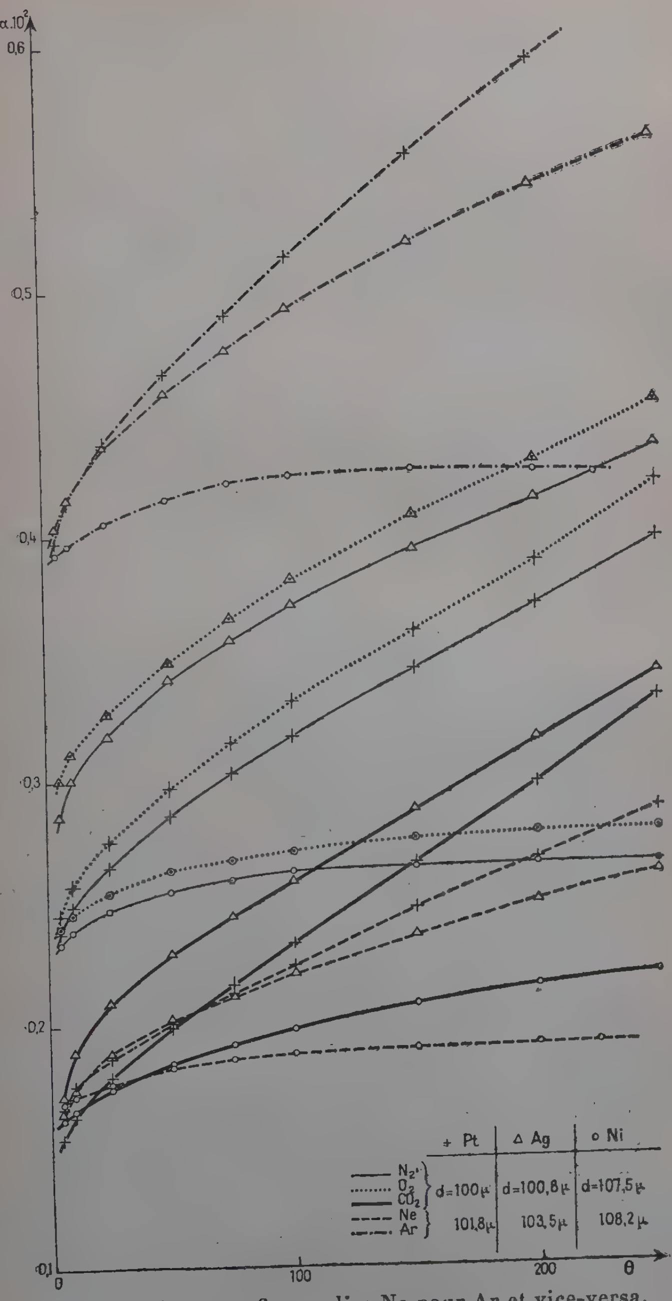


Fig. 5. — Sur cette figure, lire Ne pour Ar et vice-versa.

des courbes à peu près de la même façon pour chacun de ces gaz. D'autre part, le rôle du métal ne saurait être dû à une oxydation ou toute autre réaction superficielle puisque les courbes obtenues dans

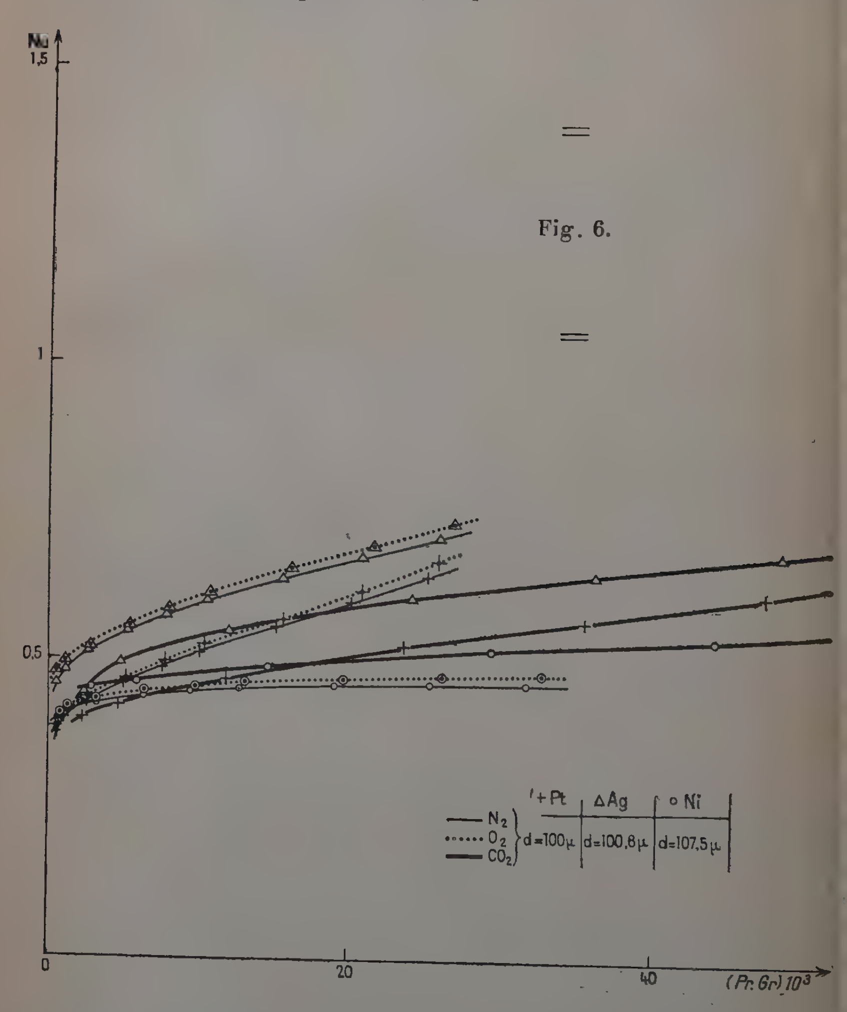


Fig. 6.

l'oxygène et l'azote sont pratiquement confondues, même avec le fer qui n'a pas été porté sur les figures pour ne pas les surcharger.

Les mesures effectuées dans l'hydrogène et l'hélium montrent que l'influence du métal ne peut être uniquement attribuée à une perturbation de la couche de gaz adsorbé sur la surface métallique. Nous venons de voir que l'hypothèse d'une réaction chimique superficielle

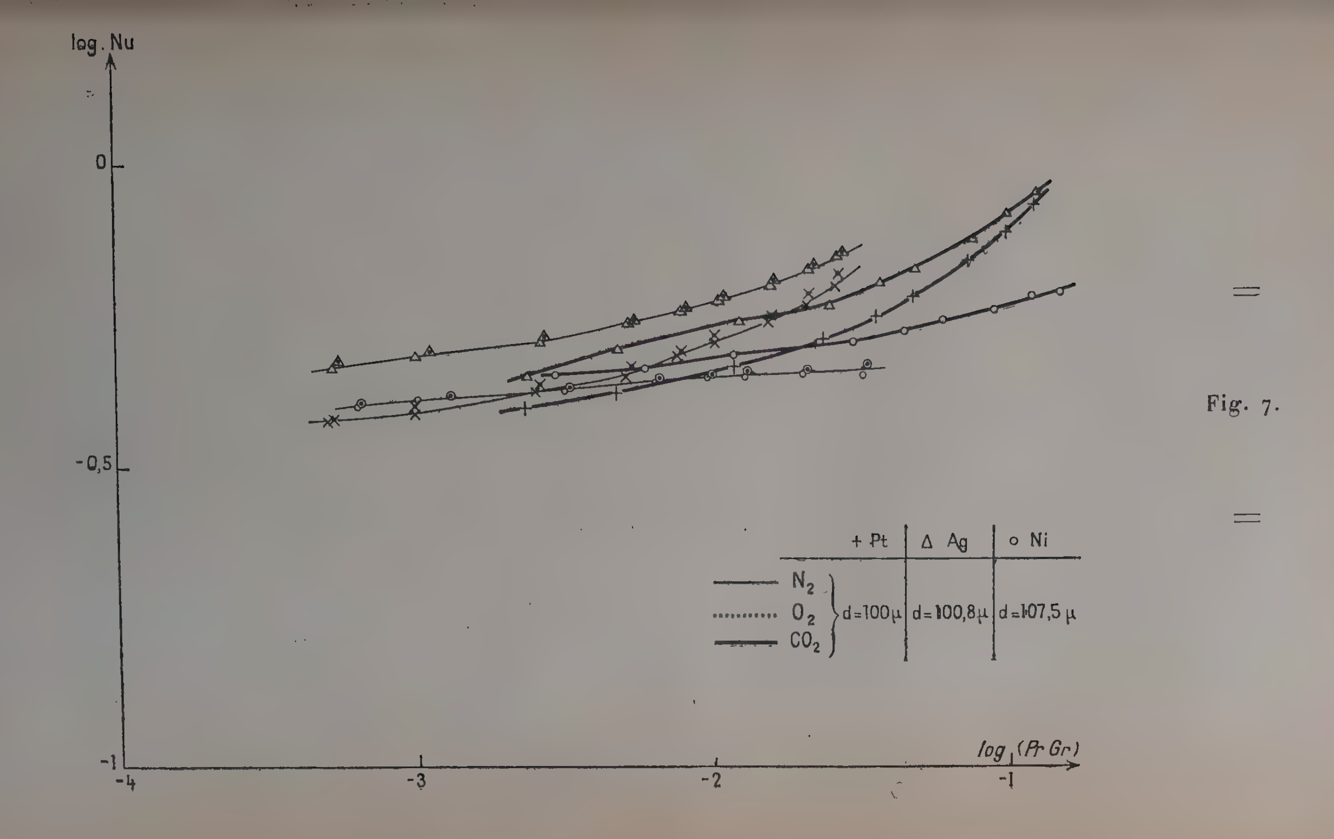

log . Nu
0
-0,5
-1
-4
-3
-2
-1
log (Pr·Gr)
+ Pt
Δ Ag
o Ni
N_2
O_2
CO_2
d = 100 μ
d = 100,8 μ
d = 107,5 μ

Fig. 7.

est à écarter. Les fils fins étant caractérisés par une forte valeur du coefficient de convection et par conséquent du flux de chaleur, on pourrait expliquer nos résultats en supposant l'existence d'une discontinuité dans le champ de température à l'interface métal-gaz, c'est-à-dire d'un saut de température. Ce dernier dépendrait, pour un flux déterminé traversant la surface du fil fin, du métal constituant le corps convectant. On se trouverait donc, avec les fils fins, dans des conditions analogues à celles qui règnent dans les gaz raréfiés où l'on a depuis longtemps mis en évidence l'existence de ce saut de température, lequel dépend du coefficient d'accommodation du gaz sur la surface et par conséquent de la nature de cette surface [9].

CONCLUSION

L'étude des échanges de chaleur entre les fils fins et différents gaz montre que le métal constituant le corps convectant influence considérablement le coefficient d'échange thermique. Ce phénomène, qui ne semble pas avoir été signalé, ne peut être attribué ni au rayonnement, ni à la conduction par les extrémités du fil.

Il ne nous a pas été possible d'utiliser entre les nombres sans dimension Nu et (Pr Gr) une relation unique valable quels que soient le métal et le gaz. Le métal constituant le corps convectant intervient en effet pour modifier la relation Nu (Pr Gr). Ceci persiste aux très faibles échauffements où l'approximation faite dans le calcul de Nu et Pr Gr en utilisant les constantes du gaz à 25° C devient meilleure.

La comparaison de nos résultats dans l'hélium et dans l'hydrogène montre que l'adsorption ne suffit pas à expliquer l'influence du métal sur la convection. De même, la comparaison des mesures effectuées dans l'oxygène et l'azote permet de rejeter l'hypothèse de réactions superficielles du gaz sur le métal. Par contre, l'influence de ce dernier sur la convection pourrait s'expliquer par l'existence d'une discontinuité de la température à l'interface métal-gaz, discontinuité qui serait de même nature que le saut déjà observé dans les échanges de chaleur sous des pressions se situant entre quelques millimètres et quelques centimètres de mercure. Nous aurions voulu relier nos résultats aux données de la littérature relatives à ces sauts de température et aux coefficients d'accommodation qui s'en déduisent, mais les données sont assez incomplètes et assez incohérentes. Incomplètes parce que les auteurs ont surtout étudié des surfaces de platine, incohérentes parce que les auteurs se sont placés dans des conditions très variées, surtout en ce qui concerne la propreté et l'état de surface du solide qui sont des qualités difficilement appréciables. Nous effectuons actuellement des mesures dans les gaz raréfiés qui nous permettront de déterminer le coefficient d'accommodation des divers interfaces déjà étudiés à la pression atmosphérique.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. H. de Boer. — *The dynamical character of adsorption*, Oxford, at the Clarendon Press, 1953.
2. C. Bory. — *Thèse Paris*, 1943.
3. J. Boussinesq. — *Théorie analytique de la chaleur*, 1903, **2**. Paris, Gauthier-Villars,
4. Mlle J. Carli. — *Diplôme d'Etudes Supérieures*, Paris, 1953.
5. *Contantes (Technique de l'Ingénieur)*, Paris, 1955.
6. M. Curie et A. Lepape. — *J. de Phys. et Rad.*, 1931, [7], **2**, 392.
7. A. H. Davis. — *a) Phil. Mag.*, 1922, **43**, 329; *b)* 1922, **44**, 92.
8. M. Devienne. — *Mémorial des Sciences Physiques*, 1952, **53**.
9. M. Devienne. — *Mémorial des Sciences Physiques*, 1953, **56**.
10. W. Elenbass. — *J. of Appl. Physics. U. S. A.*, 1948, **44**, 639.
11. I. Epelboin et A. Vapaille. — *C. R. Acad.*, 1954, **239**, 1363 et *C. R. Acad.*, 1955, **241**, 463.
12. H. Gregory et Archer. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1926, **110**, 91.
13. H. Gregory et Archer. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1926, **110**, 122.
14. H. Gregory et S. Marshall. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1928, **118**, 594.
15. H. Gregory et S. Marshall. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1927, **114**, 354.
16. Grober Erk. — *Grundgesetze der Warmeübertragung*, Berlin, Springer, 1955.
17. A. Guntherschulze. — *Z. für Physik*, 1939, **111**, 657.
18. J. R. Kyte, A. J. Madden et E. L. Piret. — *Chem. Eng. Progr.*, 1953, **49**, 653.
19. I. Langmuir. — *The Physical Review*, 1912, **34**, 401.
20. I. Langmuir. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, **40**, 1361.
21. R. Legendre. — *Convection de la chaleur en régime permanent*, Paris, Dunod, 1949.
22. L. Lorenz. — *Annalen der Physik*, 1881, **13**, 583.
23. W. H. MacAdams. — *Transmission de la Chaleur*, Paris, Dunod, 1950.
24. H. J. Merk et J. A. Prins. — *Appl. Sci. Res.*, série A, 1953, vol. **4**, nº 1 ; 1954, vol. **4**, nº 3.
25. L. Petrou. — *C. R. Acad.*, 1954, **239**, 1187.
26. D. H. Pham. — *Diplôme d'Etudes supérieures*, Paris, 1955.
27. *Recueil des Constantes Physiques*, Paris, Gauthier-Villars, 1913.
28. A. O. Rankine. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1911, **84**, 181.
29. A. O. Rankine et C. J. Smith. — *Phil. Mag.*, 1921, **42**, 601.
30. C. W. Rice. — *International critical tables*, 1929, **5**, 234.
31. O. A. Saunders. — a) *Proc. Roy. Soc. London*, 1936, **157**, 278 ; b) *Proc. Roy. Soc. London*, 1939, **172**, 55.
32. H. Senftleben. — *Z. angew. Phys.*, 1951, **3**, 361.
33. A. Vapaille. — *Diplôme d'Etudes supérieures*, Paris, 1954.
34. P. Vernotte. — *Thermocinétique*, Paris, SDIT, 1949; *Essai sur la convection naturelle*, Paris, SDIT, 1950.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DE L'INFRAROUGE LOINTAIN (¹)

Par Armand HADNI

INTRODUCTION

Lorsque M. J. Lecomte nous proposa en 1951 la réalisation d'un spectromètre à réseau pour l'infrarouge lointain, quelques chercheurs seulement avaient abordé ce domaine. Les meilleurs résultats avaient été obtenus par Randall (80) en 1938 avec un matériel exceptionnel dont une série de réseaux « echelette » de 56 cm de large et un grand miroir parabolique employé hors de l'axe et ouvert à $f/1{,}5$. Tous s'accordaient sur les nombreuses précautions à prendre et Van Zandt Williams (93) résumait la situation en 1948 : « l'intérêt de la région s'étendant de 25 à 350 μ est faible par rapport aux terribles difficultés expérimentales rencontrées ».

Notre opinion, six ans plus tard, est heureusement assez différente. Nous avons certes trouvé des problèmes difficiles, mais tous ont présenté des solutions ou des palliatifs, et nous avons pu enregistrer de nombreux spectres entre 18 et 43 μ où la résolution atteignait parfois une fraction de cm^{-1}. Nous nous sommes alors rendu compte que l'étude des grandes longueurs d'onde était d'un intérêt certain.

Ces résultats, souvent pénibles à obtenir, nous ont amené à considérer méthodiquement les différentes questions en profitant de notre expérience récente : celle de l'énergie, de la lumière parasite et de la vapeur d'eau au chapitre II (le chapitre premier contient la description du spectromètre), de la dispersion et de la fidélité au chapitre III. Cette analyse conduit à un choix de solutions dont certaines restaient complètement oubliées (filtres de Christiansen par exemple). Elle permettra sans doute de travailler plus commodément, donc plus sûrement, et l'on pourra peut-être augmenter le pouvoir séparateur. Il est encourageant à ce point de vue de constater que pendant les deux années de son fonctionnement, les qualités de l'appareil ont pu être constamment améliorées.

(¹) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris le 5 février 1955 pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques.

Cette étude a permis d'autre part la critique simultanée de notre spectromètre et de trois ou quatre autres, sortis depuis 1950, dont l'un permet d'atteindre les longueurs d'onde de 700 μ. Nous sommes arrivé à la notion d'un spectromètre de dimensions extrêmement réduites (miroirs de 4 cm de diamètre), dont les possibilités pratiques entre 40 et 150 μ resteraient encore intéressantes sans que sa construction n'exigeât de réaliser un récepteur à grande cible et un miroir parabolique de grandes dimensions (30 cm de diamètre par exemple). La vérification expérimentale de ce projet n'exige que la construction d'une maquette. Si elle se montrait conforme aux espérances, elle transformerait sensiblement la situation pratique de la spectrométrie infrarouge ; l'infrarouge lointain, du moins jusqu'à 150 μ environ, deviendrait aussi facile à étudier que l'infrarouge proche et n'exigerait, pour tout matériel optique, que des miroirs de petite surface et des copies de réseau de quelques centimètres de côté. C'est ce qu'expose en détail le chapitre IV, dont l'idée fondamentale est qu'il est plus facile, à certains égards, de séparer 5 cm^{-1} vers 50 cm^{-1} où un pouvoir séparateur de 10 est suffisant, que vers 5 000 cm^{-1}, où il doit atteindre 1 000. On peut, en particulier, utiliser une faible dispersion (donc de très petites longueurs focales), et des fentes larges (donc tolérer les grandes aberrations des miroirs sphériques très ouverts, travaillant avec des fentes hautes). De plus, les dimensions d'un spectromètre portatif s'harmonisent avec celles des cibles des récepteurs rapides que l'on doit utiliser pour profiter des avantages de la modulation lumineuse. Pour les longueurs d'onde de l'ordre de 700 μ, l'extension des techniques de l'infrarouge exigerait par contre des récepteurs spéciaux, à cible étendue, et qu'on ne trouve pas actuellement.

Le chapitre V expose l'intérêt de l'infrarouge lointain en physique moléculaire. On n'a longtemps parlé que des spectres de rotation pure, mais il apparaît de plus en plus qu'un nombre important de vibrations fondamentales sont situées dans le domaine des basses fréquences : vibrations du squelette, vibrations d'atomes lourds, oscillations de torsion. Leur importance est grande, tant en ce qui concerne la dynamique de la molécule que la thermodynamique du gaz. A la température ordinaire, par exemple, la contribution des fréquences situées vers 3 000 cm^{-1} est presque négligeable par rapport à celles inférieures à 500 cm^{-1}. De plus, la structure fine des bandes, ou tout au moins la forme détaillée de l'enveloppe, s'obtiennent, comme dans l'infrarouge proche, dès que la résolution devient de l'ordre de 1 cm^{-1}. Or ici, cette résolution correspond à un pouvoir séparateur extrêmement petit, donc plus facile à atteindre. Un grand nombre de vibrations intermoléculaires dans les macromolécules (56) et surtout dans les cristaux (66), semblent aussi situées

dans ce domaine, qui apparaît ainsi extrêmement intéressant en même temps que d'un abord assez facile.

Ces conclusions s'appliquent probablement à l'analyse spectrométrique : identification des substances et dosage. L'intérêt de la méthode des poudres (58) dans ce domaine serait d'autant plus important qu'étant donnée la grandeur des longueurs d'onde, la diffusion devient négligeable même avec des poudres grossièrement broyées.

Parmi les résultats obtenus avec notre montage, nous donnons les spectres de vibrations d'une vingtaine de molécules polyatomiques. Certains permettent de calculer l'ordre de grandeur d'un moment d'inertie. Pour les rares composés, dont les fonctions thermodynamiques avaient déjà fait l'objet de mesures calorimétriques, nous avons essayé de les calculer à l'aide de données purement spectroscopiques. Malgré des approximations apparemment grossières, l'accord des deux méthodes est souvent très bon. Pour la plupart de ces molécules, il a fallu tenir compte d'oscillations de torsion, dont la contribution thermodynamique est considérable. Nous avons évalué les barrières de potentiel qui s'opposent à la libre rotation et comparé ces valeurs à celles, nombreuses et discordantes, que fournissent d'autres méthodes. Les déterminations infrarouges, quand elles sont permises par les règles de sélection, semblent importantes là aussi, et contribueront certainement à résoudre un problème difficile.

CHAPITRE PREMIER

Description du spectromètre réalisé.

La figure 1 donne l'aspect général du spectromètre. Il est entièrement contenu dans un caisson étanche en aluminium qui l'isole de l'atmosphère [1]. On distinguera deux parties et l'on discutera rapidement de la position du réseau, du récepteur et de la dimension des fentes.

Montage éclairant la fente d'entrée. — La source S est un globar. Les miroirs M_2, M_3, M_6 sont sphériques et travaillent au voisinage de leur centre de courbure, grâce aux miroirs plans M_1, M_4 et M_5, qui forment des images de la source en des positions aussi rapprochées que possible, soit de ces points, soit de leur symétrique par rapport aux miroirs plans.

[1] Cf. chapitre II.

Le montage, entre M_3 et M_6, est en Z, ce qui diminue encore, par compensation, les aberrations.

Ce montage permet, d'une part, d'éclairer la fente d'entrée d'une cuve à réflexions multiples du type Vacher, d'autre part, de disposer un modulateur en un point de convergence du faisceau. Il forme

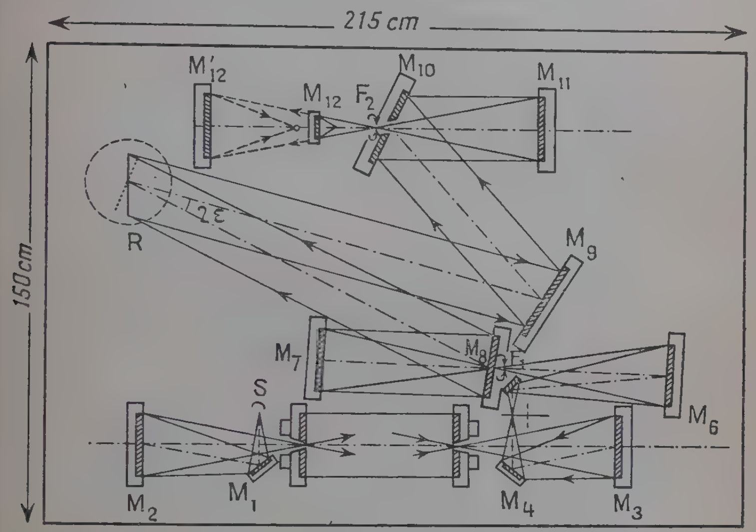


Fig. 1.

finalement une image de la source sur la fente d'entrée F_1 du spectromètre proprement dit. Les aberrations n'altèrent donc en rien les qualités optiques du spectromètre, mais diminuent l'éclairement de F_1.

Spectromètre proprement dit. — Les rayons issus de la fente F_1 sont réfléchis par le miroir collimateur M_7 en un faisceau de rayons parallèles qui arrivent sur le réseau R dont les dimensions ($L = 17$; $H = 12$ cm) sont très inférieures à celles des réseaux utilisés par Randall.

Le spectromètre est à déviation constante : on désigne par 2ε l'angle constant formé par le faisceau complexe incident et le faisceau monochromatique diffracté, reçu par M_9 et focalisé sur la fente F_2 de sortie. Les miroirs M_7, collimateur et M_{11}, objectif de chambre, sont sphériques et travaillent suivant leur axe optique grâce aux miroirs plans percés M_8 et M_{10} (dispositif de Pfund).

Tous les miroirs sont en verre, surfacés à deux ou trois franges visibles près. Ils sont métallisés par dorure. La couche, déposée par

évaporation, reste fragile plusieurs mois, mais résiste ensuite remarquablement. L'emploi de l'argent comme sous-couche a causé des déboires.

Le miroir elliptique M_{12} forme, sur la cible d'une thermopile, une image réduite de la fente de sortie. La force électromotrice de la thermopile, convenablement amplifiée, est enregistrée en fonction du temps.

Éclairement du réseau. — ***Le réseau doit être complètement éclairé sur une aire rectangulaire.*** — C'est la condition pour que les ondes multiples qui participent à la formation des images monochromatiques de F_1, aient sensiblement la même intensité. Il en résulte que les faisceaux diffractés ont une section rectangulaire, d'ouverture $U_1 = H/F$ dans le sens de la hauteur et $U_2 = L . \cos \theta_2/F$ dans celui de la largeur (fig. 2). La section utile du faisceau qui l'éclaire est définie par des ouvertures sensiblement égales et, si sa section totale est circulaire, l'ouverture totale du faisceau incident sera $U = \sqrt{U_1^2 + U_2^2}$. Ici :

$$U_1 = \frac{1}{4} \quad \text{et} \quad U_2 = \frac{1}{3,3}, \quad \text{d'où} \quad U \simeq \frac{1}{2,5}.$$

Le miroir elliptique est complètement éclairé par une tache carrée. Il diaphragme le faisceau et limite l'ouverture finale à $f/3,3$.

Le réseau doit être convenablement orienté de telle sorte que le faisceau incident et les facettes élémentaires soient inclinés du même côté de la normale du réseau. — La démonstration qui suit suppose la longueur d'onde petite par rapport à la largeur des traits du réseau. Cette hypothèse correspond sensiblement aux conditions d'utilisation (par exemple $\lambda = 18\ \mu$; $b = 70\ \mu$). On peut donc, en première approximation, assimiler la diffraction par une facette élémentaire à une simple réflexion.

Le profil en dents de scie du réseau où une seule série de facettes est taillée avec précision (facettes optiques), permet deux orientations du faisceau par rapport à ce profil :

a) Le faisceau incident est incliné dans le même sens que les facettes élémentaires. On voit sur la figure 2 que le faisceau est entièrement utilisé puisque les facettes voisines ne diaphragment ni ce faisceau, ni le faisceau réfléchi.

On remarque, d'autre part, que la réflexion divise le faisceau incident en autant de faisceaux distincts que de facettes, séparés les uns des autres par autant de pinceaux obscurs. Il en résulte que la section totale S' du faisceau réfléchi est plus grande que celle S du faisceau incident :

$S = N.BK = N.C'H = N.b \cos\theta_1$; $S' = N.C''K' = N\, b.\cos\theta_2$.
La différence, $S'' = N.b\,(\cos\theta_1 - \cos\theta_2)$, représente la section totale des pinceaux obscurs.

b) Le faisceau incident et la normale aux facettes élémentaires se trouvent de part et d'autre de la normale à la surface primitive du réseau. Cette disposition correspond encore à la figure précédente à condition d'inverser le sens de propagation de la lumière. On voit qu'il faut utiliser un faisceau incident de section plus grande que précédemment, dont une partie (qui occupe la position des pinceaux obscurs, considérés plus haut) sera perdue par réflexions multiples à l'intérieur du dièdre C'CA et, du fait de la qualité très inégale de l'arête CA, sera probablement diffusée dans toutes les directions.

Cette disposition apparaît donc, à première vue, doublement désavantageuse. D'une part, elle conduit à une diffusion de lumière complexe, dont une partie peut atteindre la thermopile, d'autre part, pour une même ouverture du miroir collimateur limitée par les aberrations, donc pour une même énergie incidente, elle semble apporter moins d'énergie sur le miroir de chambre puisqu'une partie de l'énergie incidente s'est perdue par diffusion.

En fait, si le premier inconvénient est réel et justifie *a priori* le choix d'une orientation, le deuxième disparaît lorsqu'on regarde les choses de plus près.

On remarque en effet que l'une ou l'autre orientation conduit à utiliser des largeurs différentes sur les miroirs collimateur et objectif de chambre.

La solution retenue conduit à donner au miroir collimateur une largeur un peu plus petite qu'à l'objectif de chambre ; l'autre solution lui impose, au contraire, une largeur supérieure.

Dans les deux cas, l'ouverture finale et les dimensions de la fente de sortie sont les mêmes, déterminées par l'ensemble miroir elliptique-récepteur. On supposera également que les longueurs focales sont les mêmes.

La deuxième solution conduit donc à un spectromètre plus ouvert en largeur $U' = \left(\frac{L.\cos\theta_2}{F}\right)$ que celui auquel conduit la première $\left(U = \frac{L.\cos\theta_1}{F}\right)$; la différence d'ouverture compense exactement les pertes dans les angles morts du réseau « échelette ».

L'orientation que nous avons choisie pour le réseau consiste donc finalement à ne pas augmenter inutilement l'ouverture du spectromètre, ce qui réduit à la fois l'aberration de sphéricité et la lumière diffusée.

Il apparaît important, d'autre part, de réduire la différence S'' des sections des faisceaux incident et diffracté puisque cela permet d'augmenter d'autant la largeur du miroir collimateur. Or si l'on désigne

par 2ε l'angle fixe formé par les rayons incidents et ceux des rayons diffractés qui sont envoyés sur la fente de sortie, et par θ, l'angle variable formé par la direction fixe $\vec{B}$ bissectrice de l'angle précédent avec la normale $\vec{n}$ au réseau, S″ s'écrit :

$$S'' = 2 . N . b . \sin \theta . \sin \varepsilon,$$

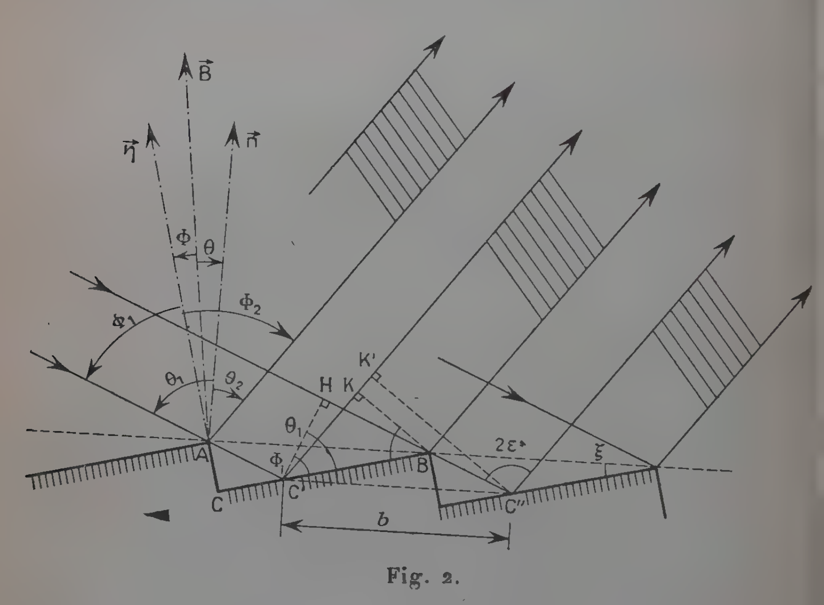


Fig. 2.

si l'on remarque que :

$$\theta = \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \qquad \text{et} \qquad \varepsilon = \frac{\theta_1 - \theta_2}{2}.$$

S″ varie donc comme ε et s'annule avec lui. Il y a donc intérêt à placer le miroir de chambre dans un azimut aussi rapproché que possible de celui du collimateur.

Si l'on utilise le même miroir comme objectif de chambre et collimateur, le faisceau diffracté utilisé a même section que le faisceau incident. C'est un avantage de la méthode d'autocollimation.

Sur les récepteurs. — Trois types de récepteurs sont en vogue actuellement pour l'infrarouge lointain : la pile thermoélectrique, le bolomètre, et le récepteur pneumatique de Golay (59). Nous avons utilisé la pile Perkin et la pile Schwartz. La discussion qui suit les concerne particulièrement, mais pourrait se généraliser aux autres

récepteurs. Trois qualités sont à considérer : sensibilité, étendue du faisceau admis par la pile et rapidité.

Sensibilité. — Les constructeurs l'expriment généralement en $\mu v/\mu w$. Ainsi définie, elle ne dépasse pas celle des meilleures piles thermoélectriques d'avant-guerre (20 $\mu v/\mu w$). Exemple, S Perkin = 5 $\mu v/\mu w$; S Schwartz = 19 $\mu v/\mu w$. Mais il faut savoir ce que l'instrument récepteur, un voltmètre essentiellement, pourra détecter. Au mieux, sa sensibilité pourra atteindre le bruit de fond e de la thermopile (69) : $\overline{e^2} = 4.R.K.T.\Delta f$. Cela suppose que l'apport en bruit de fond de l'amplificateur et du potentiomètre enregistreur qui suivent la pile thermoélectrique, reste inférieur au bruit propre de celle-ci. L'expérience montre qu'on arrive actuellement à ce résultat. Ainsi, pour une même bande passante $\simeq \frac{1}{\Delta f}$, c'est-à-dire une même constante de temps C de l'amplificateur, la sensibilité en volts du récepteur est proportionnelle à la racine carrée de la résistance R de la thermopile.

Exemple : R (Perkin) = 9 Ω ; R (Schwartz) = 95 Ω ; C = 5 secondes : les sensibilités maxima permises e' et e'' sont respectivement : $e' = 0{,}26.10^{-9}$ V et $e'' = 0{,}90.10^{-9}$ V à 300° K.

La sensibilité de la thermopile peut donc se définir comme le flux minimum qu'on peut effectivement détecter, soit :

$$W_0 = 1\ \mu W.\frac{e}{S} = K.\frac{\sqrt{R}}{S}.$$

La pile thermoélectrique Schwartz, où S est trois fois plus grand, mais dont la résistance est plus de neuf fois supérieure, apparaît finalement avoir la même sensibilité que la thermopile Perkin : $W_0 = 0{,}5.10^{-10}$ W.

Ces données numériques supposent la cible dans un vide relativement poussé. Nous avons constaté que la sensibilité est multipliée par plus de 5 lorsque la pression dans le récipient, avec lequel elle communique, baisse depuis la pression atmosphérique jusqu'à 0,1 μ.

Etendue maximum du faisceau admis par la pile. — Il dépend des dimensions l et h de la cible et de l'angle solide maximum O permis par la géométrie du récepteur : $E = l.h.O$; $O = \frac{ab}{r^2} = U_1.U_2$ (a et b sont les dimensions de la fenêtre, r, sa distance à la cible de la thermopile ; U_1 et U_2 sont les ouvertures numériques du faisceau arrivant sur la cible).

Exemple :

$l' = 0{,}2$ mm ; $h' = 2$ mm ; $O' = (1/0{,}6)^2$; $E' = 0{,}4 . 2{,}8 = 1{,}1$;
$l'' = 0{,}5$ mm ; $h'' = 9$ mm ; $O'' = (1/4 \times 1)$; $E'' = 4{,}5 . 1/4 = 1{,}1$.

Malgré les dimensions importantes de sa cible, la pile Schwartz n'admet finalement qu'un flux de même étendue.

Rapidité; amplificateur basse fréquence. — Un temps de réponse court est important non seulement pour la rapidité des mesures; mais aussi pour permettre de moduler le faisceau lumineux à une fréquence que l'on puisse amplifier sans trop de difficultés [1]. Les résultats sont restés insuffisants. La pile Perkin, par exemple, modulée à 10 cycles par seconde, ne donne que les 90 p. 100 de sa réponse à un flux continu. Cela explique les recherches nombreuses d'un récepteur de même W_0 mais plus rapide. Citons (59) le bolomètre supraconducteur d'Andrews : $W_0 = 5.10^{-10}$ watt; $t = 5.10^{-4}$ sec., qui permet l'utilisation d'un amplificateur ordinaire. Ici nous n'avons modulé qu'à 7 cycles par seconde et nous avons dû nous procurer un amplificateur particulièrement délicat à construire (4). Il peut détecter très facilement le bruit de fond d'une résistance de 100 Ω et, par une augmentation du gain du transformateur d'entrée, actuellement en rebobinage, il permettra très prochainement de voir le bruit de fond de la thermopile en service ($R = 9\ \Omega$). Le gain de sensibilité sera certainement très appréciable.

Sur les dimensions des fentes et l'ouverture du spectromètre. — Nous avons vu que les paramètres géométriques du récepteur (l, h, O) déterminaient l'étendue maximum, $E = l.h.O$, du faisceau que l'on pouvait introduire dans le spectromètre. L'utilisation d'un miroir réducteur d'images, dans le rapport γ, ne change évidemment rien à l'étendue du faisceau : l et h sont multipliés par γ mais O est divisé par γ^2. Elle permet donc simplement, en utilisant des fentes plus grandes et des ouvertures plus faibles, de diminuer les aberrations, ce qui est un avantage lorsque ce sont elles qui limitent la résolution.

Dimensions maxima de la fente de sortie. — Les dimensions de la cible de la thermopile Perkin ($l = 0{,}2$ mm ; $h = 2$ mm) et le grandissement du miroir elliptique associé (1/5) étant donnés, les dimensions maxima de la fente de sortie F_2 se trouvent limitées à 1×10 mm. La cible des piles Schwartz est plus grande (9×0.5 mm), mais l'encombrement de la monture empêche ici l'usage du petit miroir elliptique dont nous disposions. L'image finale s'obtient à l'aide d'un miroir sphérique et le grandissement ne peut guère descendre

[1] Rappelons que Firestone, dès 1932, fit des essais en lumière modulée (28) qui trouvèrent leur application dans le spectromètre de Randall. La modulation s'obtient à l'aide d'un pendule et le récepteur est relié à un galvanomètre de même période (galvanomètre à « résonance »). Les énergies mises en jeu par le bruit de fond sont trop faibles pour faire tourner le cadre d'un angle appréciable. Il faut un amplificateur de puissance qui, en l'occurrence, est apportée par la lampe auxiliaire d'un thermo- ou d'un photo-relais (67) dont on connaît les difficultés d'emploi

au-dessous de 1/3. Les dimensions maxima de la fente deviennent 27 × 1,5 mm.

Ouverture du spectromètre et aberrations des miroirs. — L'étendue du faisceau utilisé est définie par la fente d'entrée et le réseau qui jouent respectivement le rôle de lucarne et de pupille. Le réseau détermine une section rectangulaire et l'*ouverture du spectromètre est d'environ 1/4 en hauteur et 1/3,3 en largeur*. Celle-ci étant un maximum défini par le miroir elliptique final à notre disposition.

L'utilisation de miroirs sphériques pour le collimateur et l'objectif de chambre conduit déjà, avec cette dernière ouverture, à des aberrations importantes. Pour obtenir rapidement un ordre de grandeur. on considère séparément aberration de sphéricité, coma, astigmatisme et courbures de champ. La réalité est évidemment plus complexe. On trouve que la contribution de ces dernières est nulle ou négligeable (tache de diffusion de largeur inférieure à 10 μ) par rapport à celle de l'aberration de sphéricité. Pour l'aberration transversale sur l'image d'un objet ponctuel à l'infini, donnée par l'objectif de chambre, on trouve $T = 300$ μ. On aura toutefois intérêt à placer l'écran à l'intersection de la caustique tangentielle et du faisceau conique formé par les rayons marginaux, soit à une distance du foyer marginal égale au 1/4 de sa distance au foyer paraxial. Le rayon τ' de la tache de diffusion vaut alors : $\tau' = \tau/4$, soit $\tau = 80$ μ dans le cas numérique considéré.

En résumé : l'aberration de sphéricité fait correspondre à un objet ponctuel une image circulaire, où l'énergie est concentrée dans un diamètre $2\tau = 0{,}16$ *mm*. L'image d'une fente F_1, infiniment fine, a donc déjà cette largeur.

Largeur de la fente d'entrée. — Lorsque les aberrations sont négligeables, il est bien connu que le maximum de luminosité s'obtient en donnant des largeurs égales aux fentes d'entrée et de sortie.

Nous avons repris le problème en tenant compte des aberrations qui, dans notre spectromètre, ne peuvent plus être négligées.

Nous devons d'une part, exprimer la largeur spectrale $\Delta\lambda$ de la fente de sortie. En la définissant comme le plus grand domaine qui y pénètre plus ou moins, on peut écrire : $\Delta\lambda \simeq g(f_1' + f_2)$, en désignant par g une constante qui dépend du spectromètre, par f_2 la largeur de la fente de sortie et par f_1' celle de l'image monochromatique de la fente d'entrée ($f_1' \sim f_1 + 2\tau$, si l'on désigne par f_1 la largeur de la fente d'entrée et par τ l'aberration transversale de sphéricité).

D'autre part, on vérifiera aisément que le flux total qui pénètre dans la fente de sortie s'écrit : $\varnothing = A . f_1' . f_2$, avec $A = B.T.g.l.O$, B désignant la brillance moyenne de la source dans le petit domaine

spectral $\Delta\lambda$, l la hauteur de la fente de sortie, Ω l'angle solide sous lequel, du centre de la fente, on voit l'objectif de chambre et T le facteur de transmission du spectromètre,

En comparant les expressions du flux et de la largeur spectrale de la fente de sortie on voit, qu'à résolution égale, *le plus grand flux s'obtient lorsque l'image de* F_1 *avec ses aberrations, pénètre exactement dans* F_2 *soit* $f_1 = f_2 - 2\tau$. L'aberration de sphéricité correspond donc à une perte absolue de lumière. Sa valeur relative est minimum lorsque F_2, est grande ouverte ($f_2 = 1$ mm) on doit alors prendre $f_1 = 0,84$ mm et la perte relative vaut encore 16 p. 100.

Dans les régions du spectre où l'énergie correspondant à ces largeurs de fente n'est pas suffisante pour permettre des mesures, on augmentera encore f_1 jusqu'à 2 mm : $\varnothing$ doublera et $\Delta\lambda$ sera multiplié par $3/2 = 1,50$. Ces conditions ne sont pas idéales puisque, pour doubler le flux, il aurait suffi de multiplier $\Delta\lambda$ par $\sqrt{2} = 1,414$, si l'on avait pu continuer à maintenir l'égalité de f_1' et de f_2.

CHAPITRE II

Difficultés de la spectrométrie à réseau dans l'infrarouge lointain.

Répartition de l'énergie dans les différents ordres du réseau « echelette ». — ***Détermination graphique de la répartition de l'énergie.*** — Une étude théorique avait déjà été faite par Rowland, en 1900, en supposant une section triangulaire aux traits du réseau « echelette » (88). Mais les premiers, construits par Wood, dès 1910 devaient servir à étudier l'infrarouge proche et comprenaient un grand nombre de traits par millimètre. La planéité des deux faces du dièdre qui constituait théoriquement chaque sillon, n'était pas suffisante vis-à-vis des petites longueurs d'onde utilisées, pour qu'on puisse prévoir avec précision la répartition de l'énergie dans les différents ordres. L'expérience montrait simplement que l'énergie se concentrait plus ou moins dans un certain ordre qui pouvait varier avec la longueur d'onde et même devenir négatif.

Les réseaux « echelette » actuels sont tracés avec plus de précision et, lorsqu'ils ont un petit nombre de traits par millimètre on peut supposer qu'une des faces du dièdre est suffisamment plane pour les grandes longueurs d'onde utilisées. On devrait donc prévoir, au moins qualitativement, la répartition de l'énergie. La figure 3, dans le carton supérieur, la donne telle qu'on l'observe avec un réseau à 14 traits par millimètre dans le premier ordre. On remarque un

maximum central très large, « le blaze », qui correspond en gros à la réflexion spéculaire ; un minimum nul et un maximum secondaire. Plus loin, la raie très étroite et très intense constitue à la fois le spectre $k=0$ (ou image centrale) et l'image donnée par réflexion sur ce qu'il peut subsister, malgré le soin du constructeur, de la surface

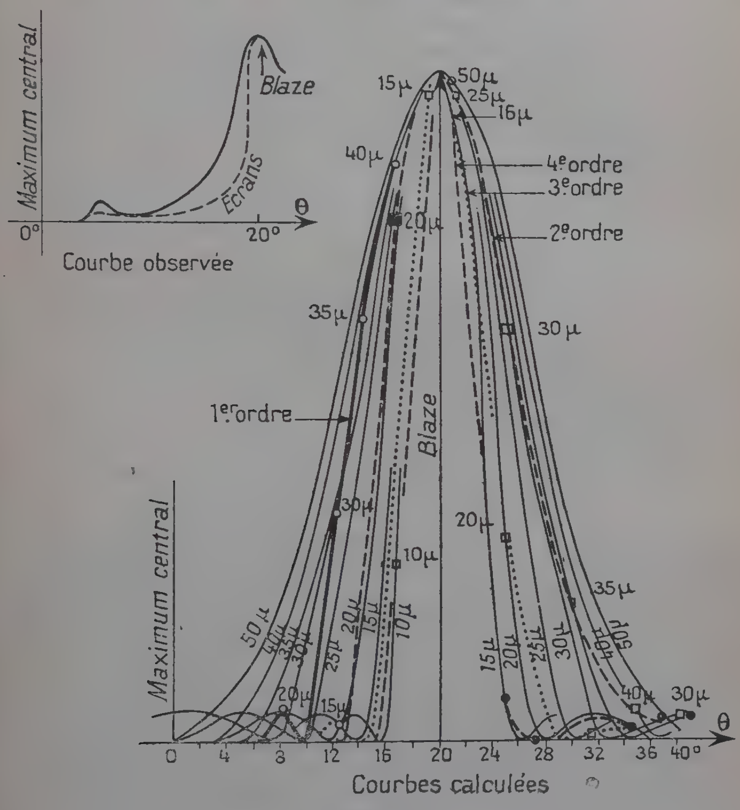


Fig. 3.

initiale du réseau. L'existence du minimum nul nous a un moment intrigué. On l'a retrouvé avec un réseau à 28 traits par millimètre qui donnait d'ailleurs une répartition analogue de l'énergie. Trowbridge et Crandall l'avaient aussi observé, dès 1911, dans le spectre du premier ordre d'un réseau à 300 traits par millimètre. Mais ils hésitaient dans l'interprétation entre une bande d'absorption ou ce qu'ils appelaient « un affaiblissement de l'ordre ».

J'ai développé (41) une théorie beaucoup plus simple que celle citée

plus haut en ne tenant compte que de la facette plane du dièdre, gravée avec précision par l'outil aux dépens de l'autre face du dièdre où le métal est comprimé (83). J'ai tracé en trait fin les figures de diffraction d'une facette pour diverses longueurs d'onde et, en tenant compte des interférences qui favorisent, dans le spectre du premier ordre, par exemple, une seule longueur d'onde dans chaque direction, j'ai construit en trait fort la répartition de l'énergie dans ce spectre (fig. 3). On sait en effet que, dans ces directions (par ex. $\theta = 12°$, pour $\lambda = 30\ \mu$), la radiation privilégiée est diffractée en phase par toutes les facettes et son intensité se trouve multipliée par le carré du nombre total N de facettes. On obtient donc, au facteur N^2 près, la courbe de répartition de l'énergie dans le spectre d'ordre 1, en fonction de θ, en portant, pour chacune des valeurs de cet angle, une ordonnée égale à celle de la figure de diffraction monochromatique correspondante.

On retrouve ainsi le minimum nul, sensiblement dans la direction où on l'avait observé, et l'on voit comment il se forme par le voisinage, pour une certaine longueur d'onde du spectre du premier ordre, de la direction privilégiée d'interférence et du premier minimum nul de diffraction.

La figure 3 contient en plus :

le spectre d'ordre 2 (courbe formée de traits espacés),

le spectre d'ordre 3 (courbe en pointillé),

le spectre d'ordre 4 (courbe formée de traits espacés).

On notera la dissymétrie des spectres par rapport à l'axe des ordonnées qui passe par le « blaze » et le resserrement des spectres les uns sur les autres au fur et à mesure que k augmente. Ils sont pratiquement impossibles à séparer par des filtres ou des écrans pour k supérieur à 4.

Propriété fondamentale du réseau « echelette ». — L'intensité des différents spectres s'annulant à gauche et à droite pour deux radiations déterminées par le mécanisme que nous avons décrit, nous pouvons les représenter, sur l'axe des longueurs d'onde, par des segments limités par ces deux radiations. Pour le spectre du premier ordre, la grande longueur d'onde, déterminée par voie empirique, est très inférieure à la limite prévue. En effet, lorsque la longueur d'onde devient du même ordre de grandeur que les dimensions transversales des sillons, la surface globale du réseau peut être considérée comme plane : l'énergie se concentre dans le spectre $k = 0$ que nous avons aussi tracé (image centrale). Il contient tout l'infrarouge lointain que le réseau ne peut disperser.

La figure 4 ainsi obtenue montre clairement que *certaines zones spectrales, assez étroites d'ailleurs, n'apparaissent pratiquement que dans un seul spectre :*

au-dessus de 45 μ : dans l'image centrale ($k = 0$) ;
de 38 à 45 μ : dans le spectre $k = 1$;
de 21 à 25 μ : dans le spectre $k = 2$;
de 15 à 16 μ : dans le spectre $k = 3$.

En fait, toutes ces zones apparaissent aussi non seulement dans les maxima secondaires de diffraction mais dans l'image centrale et c'est dans cette mesure seulement qu'un réseau « échelette » concentre certaines régions du spectre dans un seul ordre. Cette perte d'énergie dépend à la fois du réseau (particulièrement de la qualité des arêtes A, d'où il résulte, un peu paradoxalement, qu'une copie par moulage est souvent meilleure que le réseau original) et de la zone privilégiée que l'on utilise. Le spectre $k = 1$, dont les longueurs

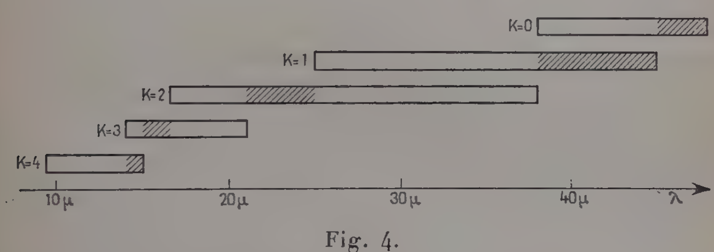


Fig. 4.

d'onde sont encore proches des dimensions des sillons, n'est pas le plus favorable. Le spectre du deuxième ordre combine les avantages de la luminosité et d'une étendue encore intéressante.

Il apparaît ainsi nécessaire, pour travailler dans les conditions énergétiques les plus favorables, de disposer de toute une série de réseaux « échelette ». L'expérience montre heureusement que *les pertes en énergie, dans le « blaze », ne sont que d'environ 10 p. 100 pour le spectre du premier ordre.* Ce spectre reste donc utilisable. On étendra, d'autre part, les limites de chaque zone. On a, par exemple, utilisé le premier ordre de 30 à 43 μ et le deuxième ordre de 18 à 35 μ avec un réseau à 14 traits par millimètre.

Dans chacun de ces domaines, tous situés dans le « blaze » ou à proximité, il faudra résoudre le problème de l'élimination des spectres d'ordres supérieurs qui s'y trouvent superposés.

Problème de la superposition des spectres et de la lumière parasite. — ***Origines et importance de la lumière parasite.*** — Une partie très faible pourrait provenir de la diffusion de la lumière sur les miroirs, le réseau, les fentes et les parois du spectromètre. La disposition géométrique de ces pièces et le noircissement des parois sont tels qu'on

n'a pu détecter cette lumière diffusée. Le test utilisé, qui est classique, consiste à repérer le zéro de l'enregistreur en occultant la thermopile directement devant sa fenêtre, puis à recommencer en plaçant successivement l'obturateur devant les différentes parties du montage optique.

La lumière parasite est donc entièrement imputable à la superposition des spectres. Cet inconvénient des réseaux est bien connu des spectrographistes, mais il n'est pas trop gênant dans le proche infrarouge. Ainsi, lorsqu'on travaille vers 2 μ dans le spectre du premier ordre avec une cellule au sulfure de plomb comme détecteur, les radiations d'ordre supérieur : 1 μ ($k=2$), 0,66 μ ($k=3$), causent assez peu d'embarras. La source émet moins pour ces longueurs d'onde, le récepteur a une sensibilité moindre et il existe par surcroît des filtres simples et efficaces tels une solution d'iode dans le tétrachlorure de carbone (67).

Dans l'infrarouge lointain, le problème est beaucoup plus difficile. Oetjen a calculé (70) des nombres éloquents en se servant de la loi de Planck. En transposant ses résultats dans le cas d'un réseau « echelette » à 14 traits par millimètre que nous avons utilisé avec une source dont la température était de l'ordre de 1 300° C, on trouve que la lumière contenue dans les spectres d'ordre supérieur apporte 20 000 fois plus d'énergie sur la fente de sortie que le spectre du premier ordre vers 43 μ.

Si l'on voulait réduire l'énergie parasite à 1 p. 100 de l'énergie utile, il faudrait pouvoir la diviser par deux millions sans toucher à celle-ci. Nous avons dû, jusqu'à présent, utiliser simultanément trois procédés, choisis parmi plusieurs que nous allons examiner.

Modulation sélective de l'infrarouge lointain. — Principe. — Le principe est bien connu. On constitue le modulateur par un disque comportant alternativement des secteurs vides et des lamelles égales en un matériau transparent pour l'infrarouge proche, mais opaque pour la région que l'on veut étudier (ex. NaCl — KBr). Elles laissent passer l'infrarouge proche qui n'est donc pas modulé, mais coupent périodiquement l'infrarouge lointain. La thermopile reçoit donc un flux continu, correspondant à la lumière parasite, auquel se superpose le signal en forme de créneaux de la lumière qui nous intéresse. Le transformateur d'entrée de l'amplificateur ne transmet que celui-ci. L'infrarouge proche se trouve donc en principe éliminé. Mais, en réalité, le problème est plus compliqué. L'expérience montre qu'une quantité considérable d'infrarouge proche a bien disparu du spectre, mais qu'il en reste encore beaucoup.

Modulation partielle du proche infrarouge par réflexion sur les lamelles du modulateur, modulation sélective compensée. — Le

signal résiduel provient des pertes de lumière par réflexion sur les deux faces des lamelles du modulateur. Cette perte est au moins égale à 5 p. 100 dans la région que l'on veut éliminer. C'est donc ce taux que l'on module et qui fournit le signal parasite. Son importance provient de la grandeur relative de l'énergie à laquelle ce pourcentage s'applique. Par exemple, à 20 μ ($k = 2$), le corps noir émettant environ 20 fois plus qu'à 40 μ ($k = 1$), ce pourcentage donne une énergie parasite déjà égale à celle de l'infrarouge lointain que l'on veut étudier. Si l'on tient compte des spectres d'ordre supérieur ($k = 3, 4$, etc...), on voit qu'elle sera encore beaucoup plus grande.

J'ai utilisé, comme l'avait déjà fait Oetjen, des caches placés dans les secteurs vides, de façon à couper toute la lumière pendant un temps très court, correspondant à une petite fraction de la demi-période. Le signal infrarouge lointain va être diminué de ce pourcentage, mais le signal parasite, affaibli à peu près également par les secteurs pleins (à cause de la réflexion sur les lamelles) et par les secteurs vides (à cause du cache), tendra vers zéro.

L'expérience confirme l'efficacité de la méthode. Il faut noter que la position du cache dans le secteur vide n'est pas différente. L'impor tance relative de la lumière parasite est divisée par un facteur de l'ordre de 10, lorsqu'on le déplace depuis le bord jusqu'au centre du secteur vide. Cela s'expliquerait par les défauts des bords des lamelles qui coupent le rayonnement presque aussi bien que le cache. Sa présence en ce point est, de ce fait, bien moins efficace qu'au centre du secteur vide.

Parasites. — L'expérience met malheureusement en évidence, dans les régions où justement le dispositif serait le plus efficace (au delà de 40 μ), des parasites nettement plus importants que le bruit de fond. Nous les avons attribués aux défauts dans la forme géométrique, le polissage ou la planéité des lamelles. Ils introduisent, dans l'infrarouge proche, des signaux parasites variables d'une lamelle à l'autre et, par suite, de période 5 T assez grande pour que le filtre passe-bas, à la sortie de l'amplificateur, les laisse passer de façon sensible. On a pu suivre la diminution des parasites lorsqu'on précisait la forme et le poli des lames cristallines.

En résumé, le dispositif de compensation, de période T, est très efficace pour éliminer l'infrarouge proche modulé par réflexion sur les lamelles du disque tournant, mais il ne diminue en rien la valeur absolue des parasites, de période 5 T, introduits par de petites différences entre les lamelles. Il permet, au contraire, en augmentant leur valeur relative, de les mettre en évidence.

On pourra les affaiblir par deux procédés :

a) Constituer le modulateur par une seule lame cristalline, de telle

sorte que la période des parasites, divisée par 5, devienne très inférieure à la constante de temps de l'amplificateur.

b) Augmenter la constante de temps.

Le premier demanderait une lame de grandes dimensions et le deuxième exigerait un filtre de sortie encombrant en même temps qu'il augmenterait la durée des mesures.

L'association d'un autre procédé de filtrage n'agissant pas par soustraction d'une quantité fixe d'énergie comme le dispositif de compensation, mais par affaiblissement proportionnel à l'intensité, apparaît indispensable.

Réflexion sur un miroir dépoli métallisé. — Ce procédé avait été recommandé par Plyler. Nous avons réalisé d'abord un miroir plan et poli dont on vérifiait la qualité. Le dépolissage est délicat. On a utilisé un émeri blanc n° 10 qui, frotté avec une lame de verre, creuse dans la surface de petits trous dont le diamètre moyen atteint 20 μ. Pour conserver sûrement la planéité de la surface, il faut s'arrêter lorsque l'image par réflexion d'un filament incandescent commence juste à disparaître. Il ne reste alors presque plus rien de la surface polie initiale.

Ce miroir diffuse les longueurs d'onde inférieures à 20 μ environ et réfléchit correctement celles supérieures, pour lesquelles la surface du miroir peut être considérée comme plane.

Pour permettre les réglages en lumière visible, on a utilisé un miroir rectangulaire, dont la moitié seulement est dépolie. Une translation, guidée par des rainures, permet de passer de la lumière visible à l'éclairage infrarouge. Une autre solution consiste à réaliser deux miroirs identiques de même épaisseur à 1/100 mm près, l'un poli, l'autre dépoli et que l'on substituerait l'un à l'autre sur un support à trois pointes définissant leur commune orientation.

L'expérience a montré l'efficacité du procédé. Mais l'inégalité du dépoli cause, par ses plus gros grains, une certaine perte d'infrarouge lointain, et par ses plus petits et ses lacunes, canalise un certain taux de lumière parasite.

Nous avons placé le miroir dépoli immédiatement après le globar. La quantité énorme de lumière qu'il diffuse dans tout le spectromètre n'est pas modulée. Une certaine fraction parvient certainement jusqu'à la thermopile mais donne, comme nous l'avons vu, un signal continu qui n'est pas transmis par l'amplificateur. Le disque tournant, protégé par un carter percé d'une ouverture très petite, ne module que les rayons réfléchis par le miroir dépoli et ceux des rayons diffusés contenus dans l'angle solide défini par cette ouverture. Comme on n'a pu détecter de lumière diffusée, cette disposition semble très bien convenir.

Utilisation du spectre d'ordre zéro d'un réseau auxiliaire. — On a vu qu'un réseau « échelette » à 14 traits par millimètre ($b = 70\ \mu$) concentrait la quasi-totalité des radiations de longueurs d'onde supérieures à 45 μ dans l'image centrale. De même, un réseau à 3 traits par millimètre isolera les longueurs d'onde supérieures à 210 μ et un réseau à 28 traits, celles supérieures à 25 μ.

Bien entendu, l'image centrale contient aussi toutes les autres radiations, mais avec une intensité proportionnelle à celle de la figure de diffraction d'une facette élémentaire dans cette direction. L'angle qu'elle fait avec celle de la réflexion spéculaire étant de l'ordre de 20°, cette intensité devient vite très faible lorsque la longueur d'onde diminue. L'image centrale est très pauvre en infrarouge proche et nous avons pu vérifier cette propriété importante sur plusieurs réseaux (28, 14 et 3 traits par millimètre).

Un réseau, ainsi utilisé, joue donc le même rôle que le miroir dépoli précédent. Mais la précision du tracé permet de réduire à zéro les pertes en infrarouge lointain. De plus, la lumière parasite résiduelle est relativement faible puisqu'une bonne copie du réseau ne laisse plus rien de la surface initiale. La solution paraît meilleure. Signalons que White l'avait déjà utilisée pour éliminer la lumière diffusée dans un spectromètre à prisme.

Réflexion sur des miroirs « sulfurés ». — Certains des miroirs du spectromètre avaient été métallisés par un dépôt cathodique d'argent, recouvert par un dépôt d'or. Le pouvoir réflecteur est devenu à peu près nul dans le visible en quelques mois. Les enregistrements ont permis de constater un affaiblissement de quelques o/o de la lumière parasite, mais le pouvoir réflecteur s'est conservé en totalité dans l'infrarouge lointain. D'après Plyler, il varie de 30 p. 100 vers 4 μ, à 85 p. 100 vers 20 μ pour des miroirs d'argent sulfurés.

Remarquons que des réflexions multiples sur des surfaces restées métalliques jouent déjà, à un degré moindre, ce rôle de filtre par suite de la diminution du pouvoir réflecteur R des métaux lorsque les radiations se rapprochent du domaine visible. On a par exemple (58), $R = 99$ p. 100 vers 15 μ pour Au et Ag, mais respectivement $R = 94$ p. 100 et $R = 96$ p. 100 à 1 μ.

Réflexion sélective. — Nous n'avons pas eu l'occasion d'essayer nous-même la méthode. Rappelons que Barnes (7), Randall (80) et plus récemment Mc Cubbin (62) l'ont employée avec succès.

On recherche ici une bande passante large pour n'avoir pas à changer les filtres au cours d'un spectre : on n'utilisera généralement qu'une réflexion. Voici, par exemple (58), ce que l'on peut attendre de la fluorine, F_2Ca, dans la bande s'étendant de 22 à 43 μ : réflexion

égale à 50 p. 100 sur les bords de la bande et atteignant 80 p. 100 vers 32 μ.

Filtres de Christiansen. — Nous avons trouvé une solution pratique par l'emploi de filtres de Christiansen où le rôle du liquide interstitiel est joué par l'air lui-même. Ces filtres sont donc transparents dans les régions du spectre où l'indice de réfraction de la matière dispersée dans l'air est voisin de 1. On résumera leur principe en remarquant que les radiations de ces domaines se propagent en ligne droite dans le filtre, sans réflexion ni réfraction. Les pertes s'y réduisent donc à l'absorption de la matière. Les autres radiations, au contraire, sont réfractées et réfléchies dans toutes les directions pourvu que leur longueur d'onde soit inférieure à la dimension des particules.

On sait en particulier que deux substances se présentent pour la région de 30 à 45 μ : NaCl et KCl. Leurs indices deviennent égaux à 1 vers 32 et 37 μ et restent assez longtemps voisins de 1, n'atteignant 1,2 qu'à 27 et 30 μ respectivement.

Cette solution, préconisée par Barnes en 1936 (9) n'avait pas été utilisée et, dans la littérature récente, seul J. Lecomte rappelle ses possibilités (58). Pourtant, l'introduction de matières plastiques transparentes dans l'infrarouge lointain devait faciliter la préparation de ces filtres en fournissant un support aux grains qui doivent disperser les radiations parasites. Nous avons utilisé des films très minces en polyéthylène, transmettant plus de 85 p. 100 vers 30 μ. Suivant la grosseur des particules et le nombre de couches que l'on dépose, on réalise des filtres ayant soit les caractéristiques décrites par Barnes : bande passante étroite, mais transmission assez faible (40 à 50 p. 100 maximum), soit au contraire bande large et transmission élevée.

Ce sont ces derniers qui conviennent le mieux pour un spectromètre à réseau. Ils laissent encore passer un peu de lumière parasite, mais un même filtre peut être employé dans un domaine s'étendant sur plus de 10 μ. Ils sont d'autant plus pratiques dans ce cas que l'on peut utiliser comme support des grains cristallins, les parois mêmes de la cuve interposée sur le trajet lumineux. La transmission n'est pas diminuée par de nouvelles feuilles de polythène et deux filtres ainsi séparés sont plus efficaces qu'un seul d'épaisseur double.

Nous avons préparé un filtre double au KCl qui fait perdre moins de 45 p. 100 de l'énergie contenue dans le spectre du premier ordre entre 30 et 43 μ et qui élimine, dans ce domaine, 70 p. 100 environ de la lumière parasite apportée par les spectres d'ordre supérieur.

Autres procédés. — ***Monochromateur à prisme.*** — Le dispositif serait applicable jusqu'à 55 μ avec un prisme en ICs. Il serait possible de

l'utiliser à nouveau au delà de 100 μ avec un prisme de quartz. Mais en accord avec la théorie de Maxwell, le pouvoir dispersif s'annule rapidement et n tend vers la racine carrée de la constante diélectrique.

Tous ces matériaux étant rares, on donnera au prisme un angle petit et son arête ne dépassera pas quelques centimètres. Le monochromateur devant garder même ouverture que le spectromètre, ses miroirs auront une focale f et des diamètres réduits à une échelle très petite : la dispersion, proportionnelle à f, sera faible. D'autre part, les fentes devant être égales à celles du spectromètre, la courbure de champ deviendra importante et pourra diminuer encore la pureté du spectre. Mais, en l'occurrence, on désire une bande passante très large et ces défauts ne sont pas gênants.

Par contre, la traversée du prisme introduit deux réflexions vitreuses sous une incidence importante et la perte de lumière pourra atteindre 50 p. 100 avec un matériau à indice de réfraction élevé. Nous ne disposions justement que d'un prisme en bromoiodure de thallium ($n = 2,3$ pour $\lambda = 28$ μ). Nous avons évité l'emploi de cette méthode.

Cas de l'infrarouge très lointain. — Nous citerons deux méthodes qui seraient utilisables dans le domaine de transparence du quartz : l'isolement focal, déjà employé (64), et la réflexion totale (49), recommandée par Jentzsch et Laski mais qui, à notre connaissance, n'a pas encore été utilisée. Une lame de quartz de quelques millimètres d'épaisseur constitue d'ailleurs par elle-même un excellent filtre, coupant pratiquement tout l'infrarouge entre 4 et 60 μ, de telle sorte que l'infrarouge très lointain ne semble pas poser, au point de vue de la lumière parasite, de problèmes très difficiles à résoudre actuellement.

Monochromateur à réseau. — La méthode des spectres croisés, très élégante en spectrographie, semble d'application difficile en spectrométrie où il faut placer une fente de sortie. L'utilisation d'un petit spectromètre à réseau pour éclairer la fente d'entrée du spectromètre proprement dit est délicate. Mais on peut montrer qu'elle permet d'utiliser un réseau à traits espacés et de travailler, par exemple, dans le spectre d'ordre 3 sans y rencontrer plus de radiations parasites que dans le spectre d'ordre 1 d'un réseau à traits trois fois plus serrés.

Détermination de la lumière parasite résiduelle par la méthode des écrans. — Le principe est classique. A l'aide d'une lame analogue à celles du modulateur, qui laisse passer l'infrarouge proche, mais coupe l'infrarouge lointain, et qui s'introduit devant la fente d'entrée

du spectromètre, on peut enregistrer en fonction de l'angle de rotation du réseau, une courbe dont l'ordonnée donne l'énergie parasite. La différence des ordonnées de la courbe enregistrée avec écran et de celle obtenue sans écran, représente l'infrarouge lointain (fig. 5).

En fait, la méthode est entachée d'une erreur systématique. Du fait des pertes par réflexion, la lame coupe un peu l'infrarouge proche : la courbe représentant le faux zéro est déplacée vers l'axe des abscisses d'une quantité proportionnelle à l'énergie parasite résiduelle (environ 5 p. 100). L'erreur introduite est assez faible pour être négligée dans des études qualitatives.

Choix des lames. — Supposons que l'on travaille dans le spectre d'ordre 1. L'écran théorique absorberait totalement λ mais aurait une transmission de 100 p. 100 pour λ_2. Ces conditions ne sont jamais parfaitement réalisées. Si la deuxième n'est pas entièrement atteinte, l'élongation que l'on mesure contient un certain taux de lumière parasite qui peut introduire des erreurs, par exemple, s'il y a absorption dans les spectres d'ordre supérieur. Aussi s'arrange-t-on à la réaliser de façon satisfaisante même aux dépens de la première condition. Il en résulte une certaine perte d'infrarouge lointain que l'on apprécie en voyant se reproduire sur la courbe inférieure, très affaiblies, les raies de rotation de la vapeur d'eau du spectre supérieur (fig. 7). C'est un critère de pureté du spectre obtenu en mesurant les élongations à partir du faux zéro. Suivant les différents domaines d'utilisation d'un réseau à 14 traits par millimètre, nous avons employé des écrans de quelques millimètres d'épaisseur en ClNa, ClK ou BrK.

Avantages de la modulation. — Rappelons que la méthode des écrans peut présenter des inconvénients du fait de l'échauffement de la lame par la lumière qu'elle coupe en l'absorbant (84). Son émission devient légèrement supérieure à celle du reste du spectromètre et elle envoie un certain signal sur les soudures chaudes de la thermopile : la courbe des faux zéros est déplacée dans le sens des ordonnées croissantes.

En lumière modulée, la lame s'échauffe, mais son inertie calorifique, très supérieure à celle de la cible de la thermopile, est telle que l'émission infrarouge qui en résulte n'est pas modulée : le signal parasite correspondant n'est pas transmis par l'amplificateur.

Résultats obtenus. — La figure 5 montre l'élimination progressive de la lumière parasite dans la région des plus grandes longueurs d'onde qu'on peut étudier avec le réseau à 14 traits par millimètre : 35 à 43 μ. C'est là que le problème est le plus difficile. Les courbes doivent être associées deux par deux. La courbe supérieure représente

l'énergie totale. La courbe inférieure, l'énergie parasite, et le problème de son élimination consiste à abaisser la courbe du zéro le plus bas possible sans diminuer sensiblement sa distance à la courbe supérieure. Dans les trois cas, on utilise un miroir dépoli et la modulation sélective avec lamelles de KBr. On voit que l'action simultanée de ces deux procédés est encore très insuffisante : on sort des limites

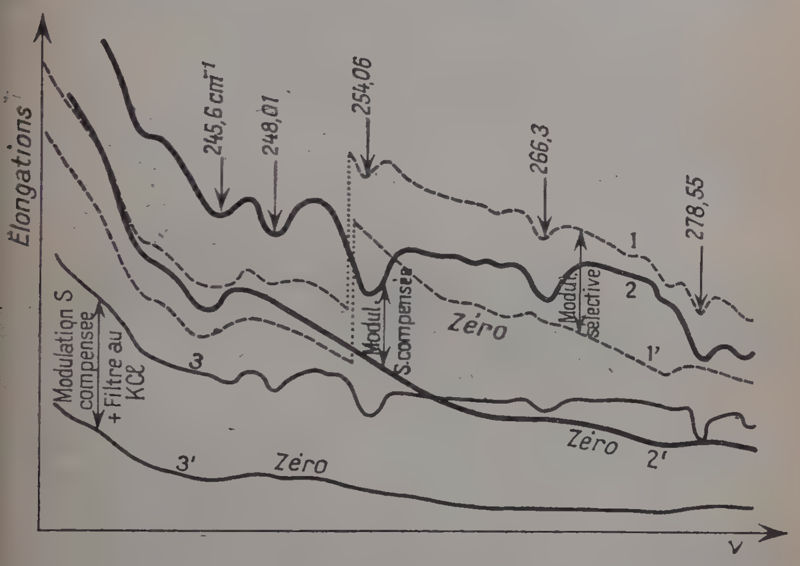


Fig. 5.

d'utilisation de l'enregistreur avant qu'on ait pu suffisamment augmenter l'amplification pour mesurer convenablement l'énergie utile. La modulation sélective compensée apporte une amélioration notable. Enfin, le filtre de Christiansen permet d'amener la courbe du zéro au voisinage de l'axe des abscisses. Notons que, depuis, ces résultats se sont encore améliorés par suite de l'altération des surfaces métallisées, qui diminue le pouvoir réflecteur dans le très proche infrarouge seulement.

Élimination de la vapeur d'eau. — L'absorption de la vapeur d'eau, très commode pour étalonner le spectromètre et pour juger de ses qualités, est excessivement gênante dès que l'on veut étudier d'autres composés.

Nous avons enfermé toute l'optique dans un caisson étanche en aluminium, percé de deux ouvertures diamétralement opposées, entre lesquelles nous assurons une circulation fermée sur différents des-

séchants. Nous avons décrit, par ailleurs, les résultats obtenus par un procédé analogue (35). Ici, il faut trois jours pour faire disparaître complètement les raies 384 et 385,4 cm^{-1} de la vapeur d'eau, d'intensité 1 000, suivant les calculs et les observations de Randall et Dennison. Nous espérons obtenir bientôt le même résultat en moins d'une heure en faisant passer un courant d'air comprimé sur une colonne d'alumine activée.

CHAPITRE III

Etude critique des qualités de l'appareil.

Résolution. — ***Pouvoir séparateur pratique.*** — Nous avons défini plus haut la largeur spectrale de la fente de sortie par la distance de deux images monochromatiques tout juste assez éloignées pour toucher les deux bords de F_2 sans y pénétrer. Elle s'écrit :

$$\Delta x = f_1 + f_2 + 2\tau$$

et correspond à un déplacement angulaire du faisceau diffracté double de la variation d'angle $\Delta\theta = \Delta\varepsilon$ (fig. 2) qui se produit lorsqu'on passe de l'une à l'autre image. D'où :

$$\frac{\Delta x}{F} = 2\Delta\varepsilon = 2\Delta\theta\,; \quad \text{or :} \quad \lambda = \frac{2b\cos\varepsilon}{k}\,.\sin\theta\,; \quad \text{d'où :} \quad \Delta\lambda \simeq \lambda \operatorname{cotg}\theta\,.\frac{\Delta x}{2F}$$

si l'on suppose ε suffisamment petit.

Par suite, si l'on définit le pouvoir séparateur par le rapport :

$$R' = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{\nu}{\Delta\nu} = \frac{\dot{\nu}}{\Delta\dot{\nu}}, \qquad \text{on a :} \qquad R' = \frac{2F.\operatorname{tg}\theta}{\Delta x}.$$

En fait, il n'est pas nécessaire que les bords de deux images monochromatiques de la fente d'entrée soient séparés par toute la largeur de la fente de sortie pour que les radiations correspondantes soient distinguées et $R = K.R'$. Pour simplifier, nous prendrons $K = 2$, soit :

$$R = \frac{4F.\operatorname{tg}\theta}{\Delta x}. \qquad (1)$$

De la formule (1), on peut tirer trois remarques importantes qui, pour le pouvoir séparateur *pratique*, n'étaient pas évidentes *a priori*.

F ÉTANT FIXÉ UNE FOIS POUR TOUTES LORS DE LA CONSTRUCTION DU SPECTROGRAPHE ET Δx ÉTANT SUPPOSÉ CONSTANT, ON VOIT QUE R CROÎT AVEC θ. Un domaine spectral donné sera donc étalé par un même

réseau avec une résolution d'autant meilleure qu'on pourra l'examiner plus loin de l'image centrale, c'est-à-dire dans un spectre d'ordre plus grand. En exemple, on peut montrer (40) deux enregistrements du spectre de rotation de la vapeur d'eau vers 350 cm^{-1}, effectués dans le premier et dans le deuxième ordre entre lesquels l'énergie est partagée à peu près également (réseau à 14 traits par millimètre). Les largeurs de fente sont égales et l'on constate que le pouvoir séparateur

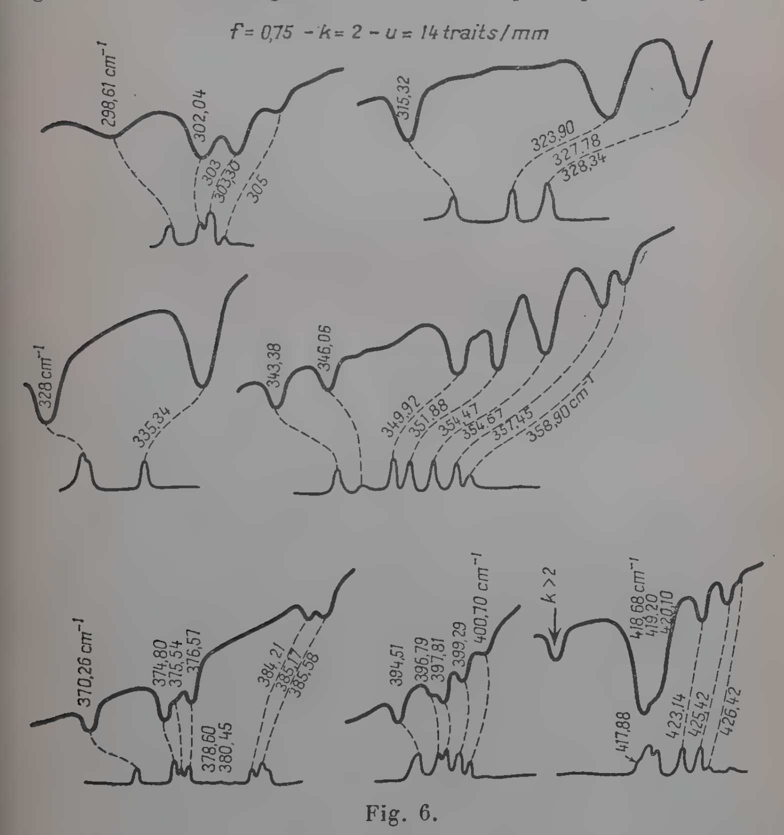


Fig. 6.

est meilleur dans le deuxième ordre, où les raies 357,45 et 358,90 cm^{-1} se séparent. La règle n'a évidemment d'intérêt que dans le cas où l'énergie se partage entre deux spectres. De telles conditions, évidemment défavorables, sont fréquentes lorsqu'on ne dispose pas d'une série importante de réseaux.

Le pouvoir séparateur ne dépend pas de la constante *u* du réseau. — On pourra le remplacer par un autre ayant par exemple deux fois

plus de traits ($n = 28$), si l'on ne change pas les largeurs de fente et si l'on conserve l'orientation primitive du réseau, on retrouvera dans le deuxième ordre la radiation qui précédemment appartenait au premier ordre, mais avec la même résolution R (pourvu que tous les réseaux aient le même angle ξ de « blaze »).

La substitution n'aura d'intérêt que dans deux cas :

1° Elle apporte davantage d'énergie : on pourra augmenter R en diminuant Δx.

2° Elle apporte moins d'énergie mais en favorisant un spectre d'ordre supérieur dans lequel on se déplacera. A égalité de fentes, R augmentera par suite de l'augmentation de tg θ.

Pour un même réseau et en un point déterminé du spectre, c'est-à-dire θ étant fixé, le pouvoir séparateur est le même dans tous les ordres. Par suite, $\Delta\lambda$ est proportionnel à λ donc inversement proportionnel à k ; $\Delta\dot{\nu}$ est proportionnel à $\dot{\nu}$, donc à k.

Exemple : $F = 500$ mm ; $\theta = 26°$; tg $\theta = 0{,}50$: avec $\Delta x = 1$ mm, on a $R = 250$.

Remarquons qu'en fait on ne garde pas une largeur de fente constante, mais qu'on utilise des fentes plus fines lorsqu'on travaille avec des longueurs d'onde plus courtes de telle sorte que le pouvoir séparateur augmente avec k :

$\dot{\nu} = 250$ cm^{-1} ($k = 1$) ; $\Delta x = 4$ mm ; $R = 260$; $d\dot{\nu} = 1$ cm^{-1} [1]
$\dot{\nu} = 500$ cm^{-1} ($k = 2$) ; $\Delta x = 1$ mm ; $R = 1\,000$; $d\dot{\nu} = 0{,}5$ cm^{-1}
$\dot{\nu} = 750$ cm^{-1} ($k = 3$) ; $\Delta x = 0{,}4$ mm ; $R = 2\,500$; $d\dot{\nu} = 0{,}3$ cm^{-1}

En résumé : lorsqu'on travaille toujours dans la même direction θ de diffraction (en général voisine de celle de la réflexion spéculaire), *le pouvoir séparateur* EFFECTIF *ne dépend ni du réseau, ni de l'ordre dans lequel on l'utilise, ni de la longueur d'onde étudiée.* Il ne dépend, pour un même spectromètre, que de la largeur des fentes. On pourra donc le déterminer pour une certaine région du spectre et l'extrapoler pour de plus grandes longueurs d'onde, avant même d'avoir le réseau idoine pour les étudier. *Ce résultat sera utilisé au chapitre IV.*

Pouvoir séparateur théorique. — On sait que l'on définit le pouvoir séparateur théorique en supposant que deux radiations sont séparées quand le maximum principal de l'une coïncide avec le premier minimum de l'autre et qu'il s'écrit $\mathcal{R} = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = k.N$: le pouvoir séparateur

(1) Rappelons que $\Delta x = f_1 + f_2 + 2\tau$.

maximum (ou théorique) est égal au produit du nombre total des traits du réseau par l'ordre du spectre que l'on utilise.

Application numérique : $N = 2\,420$, soit $\mathcal{R} = 2\,420\,k$.

Avec les fentes très larges que nous avons dû utiliser pour avoir assez d'énergie, le pouvoir de résolution pratique n'a pas atteint le dixième de cette valeur théorique. Il semblerait donc, en ce qui concerne la diffraction, qu'un réseau de 4 cm de large, par exemple, puisse donner d'aussi bons résultats que le réseau en service (largeur égale à 17 cm), avec tous les avantages d'une réduction des dimensions de l'appareil dans le rapport 1/5.

Remarque : on désigne souvent par « limite de résolution », le plus petit domaine spectral que l'appareil peut séparer. Du fait que le pouvoir séparateur théorique R est proportionnel à l'ordre k du spectre, il résulte que la *limite de résolution* THÉORIQUE, exprimée *en longueurs d'onde, est inversement proportionnelle au carré de cet ordre :*

$$d\lambda = \frac{d\lambda_0}{k^2}. \qquad (1)$$

En physique moléculaire, il est plus intéressant de l'exprimer en nombre d'onde. Nous allons montrer un résultat très important : *la limite de résolution* THÉORIQUE, *exprimée en* cm^{-1}, *est la même dans tous les ordres :*

$$d\dot{\nu} = d\dot{\nu}_0. \qquad (2)$$

En effet :

$$d\lambda = \frac{\lambda}{k.N}, \qquad \lambda = \frac{\lambda_0}{k} \qquad \text{et} \qquad N = \frac{\lambda_0}{d\lambda_0}$$

d'où :

$$d\lambda = \frac{d\lambda_0}{k^2}. \qquad (1)$$

D'autre part :

$$d\dot{\nu} = \frac{-10^4.d\lambda}{\lambda^2}$$

et, en y substituant les valeurs trouvées plus haut :

$$d\dot{\nu} = d\dot{\nu}_0.$$

Dans le cas du réseau à 2 420 traits, on trouve $d\dot{\nu} = 0{,}08\ cm^{-1}$ dans tous les ordres.

Pouvoir séparateur obtenu. — Le spectre de rotation pure de la vapeur d'eau, qui s'étend sans discontinuer de 18 à 500 μ, est suffi-

samment intense et délié pour permettre d'évaluer le pouvoir séparateur dans les différents domaines.

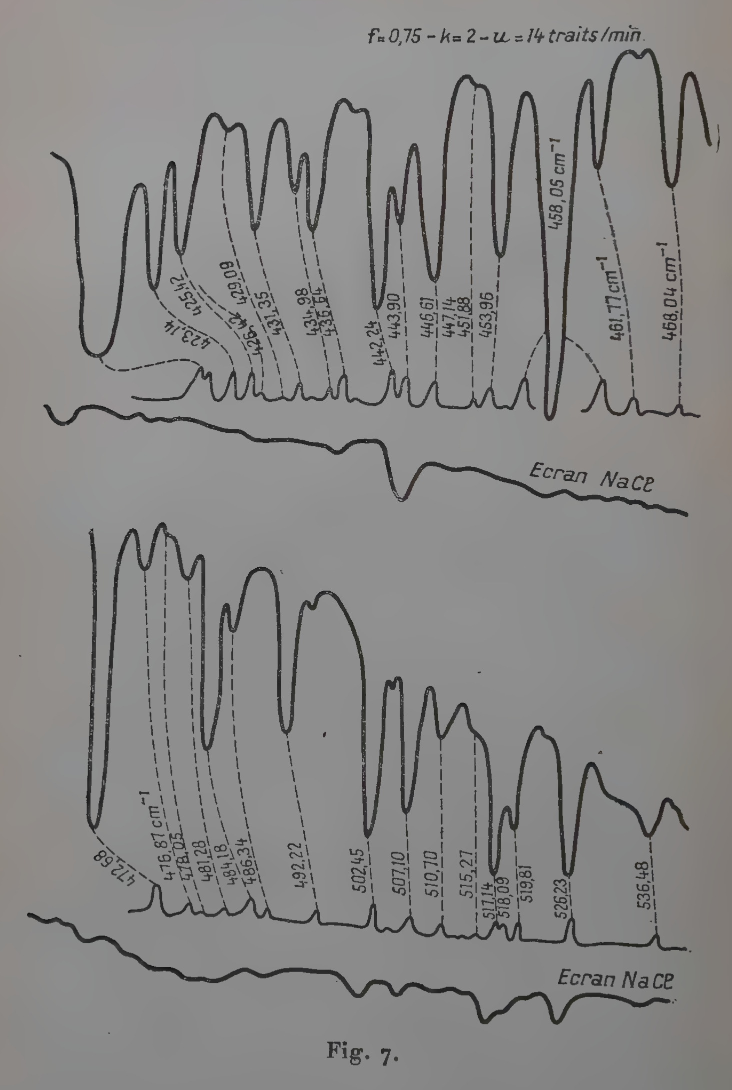


Fig. 7.

La figure 6 permet de comparer, entre 298 et 427 cm⁻¹, nos enregistrements et ceux de Randall. La résolution atteinte est au moins égale à 0,74 cm⁻¹. La figure 7 prolonge cette comparaison jusqu'à

546 cm^{-1} ; l'absorption devient moins intense lorsque la fréquence augmente et il n'a pas été nécessaire de dessécher le spectromètre.

L'infrarouge plus lointain, avec ce réseau, ne peut être atteint que dans le spectre du premier ordre. Comme on pouvait le prévoir (cf. chapitre II), le pouvoir séparateur est moins bon. Les raies 302 et 303,10 cm^{-1}, par exemple, que l'on distinguait facilement à l'extrême limite du spectre du deuxième ordre, se trouvent confondues dans le premier ordre. La résolution reste toutefois de l'ordre de 2 cm^{-1} et les raies 276,29 et 278,55 cm^{-1} entre autres, sont séparées (fig. 5).

La mise en service toute prochaine d'un réseau à 7 traits par millimètre, en permettant d'étudier la région de 300 à 150 cm^{-1} dans le spectre du deuxième ordre, portera sans doute, là aussi, la résolution à une fraction de cm^{-1}. Mais, faute d'énergie, il sera peut-être difficile de descendre au-dessous de 150 cm^{-1} : l'appareil apparaît trop dispersif par rapport aux petites dimensions du récepteur.

Précision des mesures. — *Fidélité des enregistrements.* — Le pouvoir séparateur n'est pas obtenu aux dépens de la fidélité de l'appareil. Nous avons montré (41) que deux enregistrements successifs du spectre de la vapeur d'eau, séparés par un intervalle de temps d'une demi-heure, se superposaient exactement au bruit de fond près.

L'écart latéral se repère dans les régions d'absorption, il est généralement inférieur au 1/3 de la distance qui sépare deux tops, soit 0,2 cm^{-1}.

Précision des courbes de transmission. — Ces courbes s'obtiennent par une division, point par point, des élongations de deux spectres enregistrés successivement : celui de la cuve vide et celui de la cuve remplie avec le gaz que l'on veut étudier. La position des bandes d'absorption n'est connue qu'avec une précision qui dépend de la fidélité des enregistrements discutée ci-dessus (0,2 cm^{-1}) et de la forme de la bande. Le facteur de transmission est affecté par les incertitudes sur les quatre courbes des enregistrements utilisés pour son calcul. L'imprécision serait grande si toutes les erreurs accidentelles jouaient dans le même sens. Mais on montre facilement que cette probabilité est faible et qu'on peut arriver à une précision de 2 à 5 p. 100 en faisant des pointés suffisamment nombreux.

Cette précision fut très longue à obtenir et ce n'est que progressivement que la qualité des spectres s'améliora. Bien que la fidélité d'un appareil constituât sans doutes sa première qualité, nous épargnerons au lecteur la description et la discussion des procédés employés pour éliminer les vibrations, stabiliser les sources, assurer une rotation régulière du réseau, etc...

CHAPITRE IV

Spectromètres pour l'infrarouge lointain actuellement en service, possibilités d'un petit spectromètre portatif.

Spectromètres à réseaux présentés de 1950 à 1954. — ***Appareils moins ouverts que celui de Randall (F/1,5).*** — Ce sont les spectromètres présentés par Yoshinaga (F/4,75), par Oetjen, et Pitzer (F/2,6). Ils utilisent des réseaux « échelette » de dimensions moyennes (19 × 22 cm environ), qui peuvent être percés dans leur centre pour travailler dans l'axe d'un miroir parabolique qui sert à la fois de collimateur et d'objectif de chambre. Dans tous les cas, un miroir elliptique permet d'accorder les petites dimensions des cibles des thermopiles avec les dimensions importantes des fentes nécessaires pour introduire assez d'énergie dans le spectromètre. L'image de la fente d'entrée est de bonne qualité et l'on peut réduire sa largeur sans être gêné par les aberrations. L'appareil japonais permet de séparer 0,8 cm^{-1} vers 400 cm^{-1}.

Nous avons atteint une résolution un peu meilleure avec un miroir plus ouvert (F/3,3) et sphérique. Il semble donc que l'usage de paraboliques soit superflu au delà de 25 μ aussi longtemps qu'on ne disposera pas d'une meilleure source que le globar et qu'on ne dépassera pas l'ouverture F/3,3.

Appareils d'ouverture égale ou supérieure à celle du spectromètre de Randall. — Deux spectromètres de ce type furent construits successivement par Mc Cubbin (62-63). Celui présenté en 1950, ouvert à F/1,6, utilise un petit réseau (10 × 7,5 cm) et un détecteur de Golay. La dispersion est faible, les fentes ont des dimensions importantes, les images sont grossières. Le problème de l'énergie est résolu mais le pouvoir séparateur est faible : 10 cm^{-1} vers 600 μ ($\nu = 17$ cm^{-1}), soit $R = 1,7$.

L'autre, datant de 1952, est équipé d'un réseau de 30 × 30 cm et d'un miroir parabolique ouvert à F/1 : on arrive à 700 μ où l'on sépare 2 cm^{-1}, soit $R = 7$. Ces progrès s'expliquent par l'augmentation d'ouverture qui double l'énergie introduite et, sans doute, par un meilleur détecteur.

Remarquons, au sujet de ces deux appareils, les conséquences du remplacement d'un petit réseau par un plus grand :

1) l'augmentation du pouvoir séparateur théorique n'apporte rien vu qu'on était déjà très loin de l'atteindre ;

2) la substitution conduit à augmenter les longueurs focales et les

diamètres des miroirs. Pour une même hauteur des fentes, les aberrations dues à la courbure de champ, inversement proportionnelles à la distance focale, diminuent. D'autre part, on peut utiliser un montage par autocollimation dans des conditions pratiquement réalisables. Le montage de Randall, par exemple (F = 91,5 cm), permet de laisser une distance de 6 cm entre la fente d'entrée et la fente de sortie.

En résumé, dans les régions du spectre où les très grandes ouvertures ne permettent une qualité suffisante des images qu'avec des miroirs paraboliques, la méthode d'autocollimation qui n'en demande qu'un seul, semble tout indiquée, mais exige, du fait de l'encombrement des fentes, une grande longueur focale.

Possibilités d'un spectromètre portatif pour l'infrarouge très lointain. — Nous avons été conduit à ce problème au chapitre II en remarquant que le pouvoir séparateur théorique du réseau n'était atteint qu'au 1/10 et au chapitre III où nous avons craint que notre grand spectromètre ne permette pas l'étude des longueurs d'onde supérieures à 90 μ du fait de sa trop grande dispersion par rapport aux petites dimensions du récepteur.

Etude intuitive. — 1° Il n'est pas possible de diviser uniformément toutes les dimensions du spectromètre par 10 (sauf la constante du réseau). — Certes, la dispersion étant divisée par 10, mais aussi les largeurs de fentes et l'aberration de sphéricité, la largeur spectrale de la fente de sortie est conservée. Par contre, l'énergie introduite dans l'appareil, proportionnelle à son ouverture (constante), mais aussi à l'aire de la fente d'entrée, serait divisée par 100. L'existence de ce dernier facteur, *pour une même largeur spectrale sortant du spectromètre, maintient le flux proportionnel au carré de l'échelle de l'appareil.*

2° Cette réduction d'échelle est souhaitable, et pour l'infrarouge lointain seulement, si l'on en excepte les deux fentes. — La largeur spectrale de la fente de sortie est multipliée par 10. La thermopile reçoit donc, à fentes égales, un signal 10 fois plus grand que dans notre appareil [1]. Le spectromètre de poche, par sa faible dispersion, apporte une solution au problème de l'énergie pour les longueurs d'onde supérieures à 90 μ, que nous ne pouvions pas

[1] Par contre, pour avoir *même résolution*, il faudrait réduire par 10 les largeurs des fentes et la cible recevrait 10 fois moins d'énergie que dans notre spectromètre. *Le flux est ici proportionnel à l'échelle.* Dans ces calculs, nous considérons le facteur 10 pour simplifier mais nous verrons plus loin que c'est le facteur 5 qui fut retenu pour le petit spectromètre en cours de réalisation.

résoudre en ouvrant davantage les fentes puisque, pour des largeurs supérieures à 1 mm, l'image finale débordait le contour de la cible.

Mais il faut vérifier que les aberrations du nouveau système, où les dimensions relatives des fentes sont 10 fois plus grandes, ne viennent pas à leur tour limiter la résolution. Nous distinguons très schématiquement trois sortes de taches de diffusion, dues respectivement à :

a) *La diffraction :* son demi-diamètre angulaire s'écrit $\varepsilon = \frac{\lambda}{a}$ où a représente la largeur de la section droite du faisceau diffracté par le réseau. On en déduit la largeur : $2f\varepsilon = 2\frac{f}{a}\lambda$, de la tache de diffusion correspondante, soit 0,1 mm pour $\lambda = 20\ \mu$ et 0,5 mm pour $\lambda = 100\ \mu$.

b) *L'aberration de sphéricité :* son diamètre, proportionnel à f est 10 fois plus faible que dans notre spectromètre et devient de l'ordre de 16 μ.

c) *La courbure de champ :* son diamètre inversement proportionnel à f, est 10 fois plus grand et atteint 110 μ. On peut donc fixer la plus petite largeur des fentes à 0,2 mm environ.

La résolution maximum permise par la qualité de l'image finale est donc celle de notre spectromètre, utilisé avec des fentes de 2 mm. Elle est ainsi égale à 2 cm^{-1} vers 500 cm^{-1} et 1 cm^{-1} vers 250 cm^{-1}. Avec ce nouvel appareil, c'est encore la brillance seule de la source qui, obligeant à donner aux fentes des largeurs supérieures à 0,2 mm (l'énergie reçue par la fente de sortie est 10 fois plus faible que dans notre spectromètre dans le petit domaine où ils peuvent être comparés à résolution égale), limitera le pouvoir séparateur. Les aberrations du nouveau système ne sont pas gênantes dans l'infrarouge lointain.

Etude déductive. — Daly et Sutherland ont mis en évidence en 1949, et pour un tout autre but, deux relations entre les paramètres du spectromètre, la valeur minimum W_0 du flux qui doit arriver sur le récepteur pour porter le rapport $M = \frac{\text{signal}}{\text{bruit de fond}}$ à la valeur minimum M_0 suffisante pour faire les mesures, et la largeur spectrale G cm^{-1} de la fente de sortie :

$$G^2 = \frac{4W_0}{\pi} \cdot \frac{1}{F.l.U^2} \cdot \frac{1}{E_\nu^{\cdot} . D_\nu^{\cdot}} \qquad (1)$$

et :

$$\frac{F}{U^2} \leqslant \frac{l.s^2}{4W_0} \cdot \frac{E_\nu^{\cdot}}{D_\nu^{\cdot}} . \qquad (2)$$

Ces relations, légèrement différentes de celles de Daly, s'obtiennent très simplement en comparant, comme nous l'avons fait p. 243,

l'énergie reçue par la fente de sortie et la largeur spectrale de celle-ci. F est la distance focale du collimateur, U est son ouverture numérique ($U = \frac{2r}{F}$, où $2r$ désigne son diamètre), s et l sont respectivement la largeur et la hauteur de la fente d'entrée, D est la dispersion angulaire du réseau :

$$D_{\dot{\nu}} = \frac{d\theta}{d\dot{\nu}} = -\frac{\mathrm{tg}\,\theta}{\dot{\nu}} = 10^{-4}.c.D_\nu$$

$E_{\dot{\nu}} = 10^{-4}.c.E_\nu$ est la brillance de la source. Pour un corps noir :

$$E_\nu = \frac{2\pi\nu^2}{c^2} \cdot \frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1} \text{ (Planck)}$$

et, pour les très grandes longueurs d'onde :

$$E_\nu \# \frac{2\pi\nu^2 kT}{c^2}.$$

Nous allons en déduire quelques conclusions concernant plus particulièrement le problème qui nous intéresse : récepteur bien déterminé qui impose les valeurs maxima : l_0, s_0, U_0 et la valeur minimum W_0. Si le récepteur est placé directement derrière la fente de sortie, U_0, l_0 et s_0 sont les paramètres mêmes qui caractérisent le récepteur. Si l'on utilise un miroir réducteur d'images de grandissement $\frac{1}{\gamma}$, l_0 et s_0 se trouvent multipliés par γ et U_0 par $\frac{1}{\gamma}$. D'après (2) on pourra prendre une longueur focale γ fois plus grande, ce qui réduira le diamètre de la tache de diffusion due à la courbure de champ mais, d'après (1), la résolution G ne sera pas modifiée. L'utilisation d'un miroir réducteur d'images ne s'impose que dans le cas où la résolution se trouve limitée par la qualité de l'image de la fente d'entrée. Remarquons que Mc Cubbin n'en a pas fait usage.

a) Choix de la distance focale du spectromètre. — D'après (2) à chaque valeur de ν correspond une valeur de la longueur focale F_ν qu'on ne saurait dépasser sans donner au bruit de fond une valeur exagérée : E_ν est une fonction croissante de la fréquence [1]. Dans la construction d'un spectromètre, on donnera donc à F la valeur maximum F_0 correspondant à la fréquence la plus basse ν_0 que l'on se propose d'atteindre :

$$F_0 = \frac{l_0 . s_0^2 . U_0^2}{4W_0} \cdot \frac{E_{\nu_0}}{D_{\nu_0}}.$$

(1) En effet $\frac{E_\nu}{D_\nu} = \frac{2\pi^2\nu^3 kT}{c^2.\mathrm{tg}\,\theta}$ augmente comme ν^3.

b) Domaine d'utilisation du spectromètre. — F_0 ainsi déterminé, on ne pourra pas descendre au-dessous de ν_0 faute d'énergie. Pour les fréquences plus grandes, la résolution optimum s'obtiendra en diminuant la largeur s des fentes (1) conformément à la relation (2). Cela se fera jusqu'à ce que s atteigne la valeur minimum s'_0 déterminée par les aberrations géométriques et la diffraction. Un spectromètre donné, même s'il comprend toute une série de réseaux, ne peut travailler dans de bonnes conditions qu'entre deux fréquences ν'_0 et ν_0 correspondant aux deux limites s'_0 et s_0 de variation des fentes.

Pour notre grand spectromètre :

$$0{,}2 \leqslant s \leqslant 1 \text{ mm} \qquad \text{et} \qquad 270 \leqslant \nu \leqslant 800 \text{ cm}^{-1}.$$

Pour sa copie à l'échelle 1/10 : $0{,}2 \leqslant s \leqslant 1$ mm et, dans la mesure où la source suit la loi de Rayleigh :

$$\nu_0 = \frac{270}{\sqrt[3]{10}} \text{ cm}^{-1} = 125 \text{ cm}^{-1} ; \qquad \nu'_0 = \frac{800}{\sqrt[3]{10}} = 370 \text{ cm}^{-1}$$

soit : $125 \leqslant \nu \leqslant 370$ *cm*$^{-1}$.

Nous voyons que le petit spectromètre, en plus de son domaine propre dans les basses fréquences, couvre une partie de celui de notre grand spectromètre. L'équation (1) montre cependant que la largeur spectrale de la fente de sortie est $\sqrt{10} = 3{,}3$ fois plus grande. On a intérêt, dans chaque domaine, à utiliser un appareil différent, possédant la plus grande longueur focale F permise dans cette région par l'équation (2).

c) Variation de la résolution maximum avec la fréquence. — *Pour un spectromètre donné*, travaillant constamment avec l'énergie minimum W_0 grâce à une variation convenable de la largeur des fentes pendant l'exploration du spectre, G est inversement proportionnel à $E_\nu . D_\nu$. Or, en admettant la loi de Rayleigh : $E_\nu D_\nu = \frac{2\pi\nu^2 kT}{c^2} . \frac{\operatorname{tg}\theta}{\nu}$ *la largeur spectrale de la fente de sortie serait inversement proportionnelle à* $\nu . \operatorname{tg}\theta$. En négligeant les variations de $\operatorname{tg}\theta$, on voit que si ν varie de 270 à 125 cm^{-1}, G passe par exemple de 1 cm^{-1} à 1,4 cm^{-1} : la variation est faible, sensiblement compensée par celle de $\operatorname{tg}\theta$ que nous avons négligée.

Pour deux spectromètres de distances focales différentes, exactement calculées pour ν_0 et ν_{00} : F est proportionnel à $\frac{E_\nu}{D_\nu}$, c'est-à-dire à $\frac{\nu^3}{\operatorname{tg}\theta}$; et $F . E_\nu D_\nu$ est proportionnel à $\frac{\nu^3}{\operatorname{tg}\theta} . \nu . \operatorname{tg}\theta$, c'est-à-dire à ν^4. Par suite, la largeur spectrale G de la fente de sortie apparaît inversement proportionnelle à ν^2.

Par exemple, si le grand spectromètre sépare 1 cm^{-1} vers 270 cm^{-1},

le petit spectromètre séparera 1 $cm^{-1}.(2,15)^2 = 4,6$ cm^{-1} vers 125 cm^{-1} ($\lambda = 80$ μ), avec des fentes de 1 mm.

d) Remarque sur les proportions souhaitables de la cible. — D'après l'équation (1) et tous les autres termes y figurant étant supposés constants, le pouvoir séparateur est proportionnel à $\sqrt{l}$ et on a intérêt à augmenter l au maximum.

Cette valeur maximum s'obtient en écrivant que la tache de diffusion due à la courbure de champ, a même largeur que celle formée par l'aberration de sphéricité. Ainsi calculé, l atteint 40 mm dans le cas de notre spectromètre, ce qui exigerait avec $\gamma = 5$, une cible sensible, longue de 8 mm. L'énergie disponible, à largeur de fente égale, serait multipliée par 4. Le domaine de notre spectromètre serait ainsi prolongé du côté de l'infrarouge lointain. Dans le domaine qu'il couvre déjà, ce seraient les aberrations géométriques qui limiteraient la résolution.

On conçoit alors que des chercheurs qui disposeraient d'un récepteur plus long que le nôtre puissent être conduits à utiliser des miroirs paraboliques. L'aberration de sphéricité se trouve corrigée et seule subsiste une tache de diffusion de largeur maximum $\Delta z = \frac{U.l^2}{4F}$, proportionnelle au carré de la longueur l des fentes. En écrivant que la largeur minimum des fentes est égale à Δz et en supposant F déjà fixé, l'équation (2) donne la longueur maximum l des fentes en fonction de la plus grande fréquence qu'on ne peut dépasser [1] sans crainte de travailler avec des fentes plus fines que la tache de diffusion.

Conclusions. — Nous avons montré à l'aide d'approximations que notre grand spectromètre devait laisser la place, pour les nombres d'onde inférieurs à 250 cm^{-1}, à des spectromètres réduits qui, à l'échelle 1/10 par exemple, permettraient d'atteindre 125 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1}.

La réalité est certainement plus optimiste. — L'expérience a déjà montré que notre appareil atteignait la région de 230 cm^{-1}. Il est

[1] $l^5 = 64\ W_0 . \frac{F^3}{U^4} . \frac{D_\nu}{E_\nu}$; par suite, si dans un spectromètre à miroir parabolique, on remplace le prisme par un réseau, on devra prendre des fentes plus longues, du fait que la dispersion angulaire D_ν du réseau est plus grande que celle du prisme.

D'autre part, $D_\nu/E_\nu = K/\nu^3$: lorsqu'on se déplace vers les basses fréquences, il faut augmenter l. Si ce n'est pas possible (dimensions du récepteur), il faudra diminuer F : le petit spectromètre considéré se déduit directement des spectromètres à prisme utilisés dans les octaves (60) inférieures.

probable qu'il permette, avec un réseau approprié, d'atteindre des nombres d'onde beaucoup plus petits et que les possibilités du spectromètre de poche soient aussi supérieures à celles prévues. Cela provient de trois faits que nous avons négligés :

La loi de Rayleigh utilisée, $E_\nu^0 = \frac{2\pi\nu^2 . kT}{c^2}$ n'est pas exacte et une meilleure approximation $E_\nu = E_\nu^0\left(1 - \frac{2h\nu}{kT}\right)$, fait intervenir un facteur correctif qui, contrairement au premier, croît lorsque ν diminue.

Le globar n'est pas la meilleure source dans l'infrarouge lointain. Le manchon Auer et l'arc au mercure ont certainement une émission meilleure (au delà de 300 μ, l'émission de celui-ci est due, d'après Mc Cubbin, pour les 3/4 à la luminescence et pour 1/4 seulement au rayonnement thermique).

Il est possible de tricher un peu et de donner aux fentes du spectromètre une largeur supérieure à 1 mm. L'expérience montre qu'on peut atteindre 2 mm sans perte trop importante d'énergie.

Avantages du spectromètre portatif. — Les grands spectromètres donnent toujours, s'ils sont bien calculés, la meilleure résolution. Mais, jusqu'à présent, la modulation de la lumière semble imposer des récepteurs de petites dimensions, incompatibles avec ces appareils.

Si des récepteurs de même sensibilité W_0, mais plus étendus, devenaient possibles à réaliser, un petit spectromètre pour l'infrarouge lointain conserverait son intérêt pour toutes les études où une résolution de quelques cm^{-1} suffit. Cette région étant à peu près inconnue, les recherches souhaitables semblent nombreuses. Nous décrirons brièvement les avantages de cet appareil :

1° *Utilisation de récepteurs commerciaux.*

2° *Commodité d'un appareil portatif.*

3° *Possibilité d'éliminer très rapidement la vapeur d'eau en y faisant le vide.*

4° *Prix de revient relativement très bas.*

Par contre, son domaine d'utilisation semble limité aux octaves 7 et 8 ($48 < \lambda < 192$ μ). Pour les plus grandes longueurs d'onde des récepteurs à cible plus étendue paraissent indispensables.

Caractéristiques d'un prototype. — ***Thermopile.*** — Nous avons précisé les caractéristiques du petit spectromètre dans le cas d'une thermopile Schwartz à fenêtre de quartz que nous possédions au laboratoire. De petites modifications devraient être apportées dans le cas d'un autre récepteur. La thermopile considérée détermine :

a) L'ouverture du spectromètre en largeur : *f*/2,5.

b) La hauteur des fentes : 15 mm.

c) La largeur des fentes : 1 mm.

La faiblesse de l'émission des sources dans l'infrarouge lointain détermine approximativement la distance focale du collimateur à $f = 10$ cm. La largeur de la section droite des faisceaux en résulte : $l = 4$ cm. La hauteur du miroir collimateur est limitée par celles des fentes et du réseau. On l'a fixée à 4 cm, de telle sorte que les ouvertures numériques de l'appareil sont égales à $f/2,5$ en largeur et en hauteur.

Montage optique. — Les dispositifs de Pfund et de Littrow présentent des avantages et des inconvénients entre lesquels il faudra choisir. Le premier a l'avantage de travailler dans l'axe des miroirs sphériques mais il exige davantage de miroirs et rallonge le chemin optique. Avec les fentes hautes qu'on se propose d'utiliser, la hauteur de la section droite du faisceau augmente rapidement.

Le réseau « echelette » (68,6 × 68,6 mm) appartient à une nouvelle série en préparation chez Bausch et Lomb, il comprend 8 traits/mm et un angle de « blaze » de 26°45.

On a prévu la position d'une cuve à gaz ou à liquide de quelques centimètres de longueur et la possibilité d'étudier des lames cristallines de petites dimensions par absorption ou par réflexion.

Elimination de la lumière parasite. — Elle se fera par quatre procédés choisis parmi les meilleurs que nous avons considérés : utilisation du spectre d'ordre zéro d'un petit réseau auxiliaire, modulation sélective compensée, filtres de Christiansen et réflexion sélective.

Ils permettront probablement de la réduire à moins de 1 p. 100 et de simplifier de façon très appréciable, le dépouillement des spectres.

Evacuation du spectromètre. — L'ensemble de l'optique peut être recouvert par une cloche reliée à une pompe à palettes. On éliminera en peu de temps les bandes d'absorption de la vapeur d'eau.

CHAPITRE V

Structure fine des bandes d'absorption de quelques molécules simples entre 19 et 42 μ.

Les résultats que nous présentons dans les paragraphes qui suivent donnent des exemples variés d'applications de l'infrarouge lointain à l'étude des molécules. Le *premier* concerne le spectre de rotation de l'ammoniac, le *deuxième* et le *troisième* traitent avec assez de détails des spectres des basses fréquences de deux molécules :

l'aldéhyde éthylique et l'éther diméthylique, qui sont relativement bien connues, au point de vue thermodynamique, par des mesures très précises de chaleurs spécifiques, et géométrique, grâce à la diffraction électronique. Ces données permettent des recoupements avec nos déterminations, en général purement spectroscopiques. Dans le *quatrième paragraphe*, nous essayons d'analyser les bandes de déformation du dichlorodifluorométhane vers 450 cm^{-1}. Les *paragraphes qui suivent* concernent les trois méthylamines, le méthanol, le sulfure de carbone et l'acétone. Nous donnerons par ailleurs les spectres d'autres molécules qui sont en cours d'interprétation. Mais nous indiquons ici-même la position des bandes observées : chlorure d'éthyle : 335,7 cm^{-1} (PQR) ; 277 cm^{-1} ; chlorure d'isopropyle : 422,2 (PQR) ; 329,8 ; chlorure d'isobutyle : 372,2 (PQR) ; 289,3 ; 310,8 ; β-chloropropylène : 434,5 ; chlorure d'acétyle : 444 (PQR) ; 352 cm^{-1} ; formiate de méthyle : 327 cm^{-1} ; éther éthylique : 497,5 ; 447 et 390 cm^{-1}.

Ces résultats n'ont évidemment rien de définitif. Nous avons exposé dans les différents chapitres les progrès que nous espérions en ce qui concerne la résolution, la fidélité et l'extension du domaine spectral vers les grandes longueurs d'onde. L'interprétation doit aussi s'améliorer par l'utilisation d'approximations meilleures que nous avons écartées de ce travail qui devait, avant tout, ouvrir rapidement des aperçus sur ce qu'il était possible d'étudier. Etant donné le petit nombre des publications parues avant 1950, une telle délimitation ne pouvait se faire que par tâtonnements.

Spectre de rotation pure de l'ammoniac. — La meilleure étude est certainement celle de Foley et Randall en 1941 pour les raies $J'' = 12$; 13.... 15 (résolution égale à 0,5 cm^{-1} et précision supérieure à 0,1 cm^{-1}).

L'accord entre le spectre théorique et l'enveloppe observée apparaît bon, mais il est rare qu'on puisse isoler une raie individuelle, même lorsque la théorie la montre séparée des autres par près de 1 cm^{-1}. Les auteurs proposent comme explication, l'élargissement des raies par la pression qui est voisine de 40 cm de Hg pour les raies $J'' = 14$ et $J'' = 15$ (J'' représente le nombre quantique final de la transition).

Il semblait intéressant de prolonger cette étude pour les raies $J'' = 16$, 17, 18 qui sont encore distinctes les unes des autres, dont l'intensité est assez grande et pour lesquelles les effets de la force centrifuge deviennent beaucoup plus importants.

Calculs. — Nous avons calculé le spectre de rotation pour les raies $J'' = 16$, 17, 18, suivant la théorie de Foley et Randall qui suppose que le dédoublement des raies par l'effet de « tunnel » (passage de l'atome d'azote à travers le plan formé par les atomes d'hydrogène) a

un écartement constant $a = 1,32$ cm^{-1}. Nous avons aussi utilisé une formule proposée tout récemment par Hansler et Oetjen qui suppose que a varie avec les nombres J et K qui quantifient la rotation de la molécule. La figure 8 représente, par exemple, les spectres calculés pour $J'' = 18$.

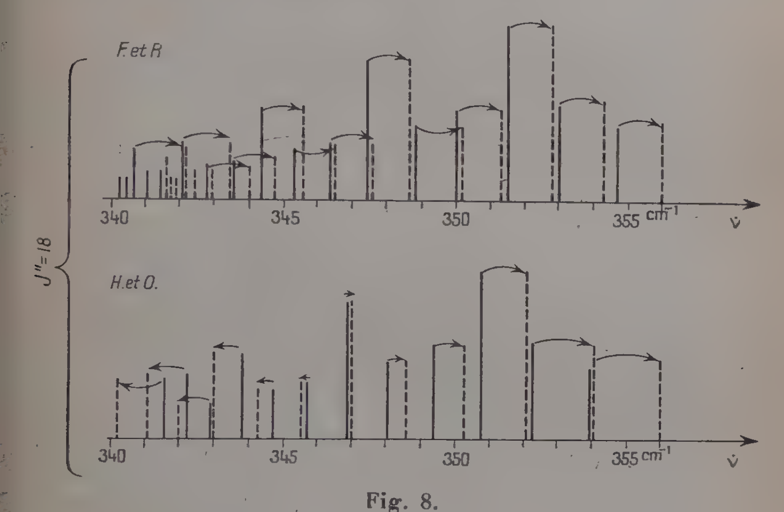


Fig. 8.

Spectres obtenus. — Nous avons d'abord étudié le spectre de rotation de l'ammoniac entre 270 et 360 cm^{-1} avec un spectromètre Perkin-Elmer, équipé avec un prisme en bromo-iodure de thallium et une cuve à gaz de 1 m. Nous avons obtenu cinq larges raies de rotation, situées vers 274, 292, 312, 334 et 356 cm^{-1}, qui correspondent à des transitions $\Delta J = +1$, conduisant respectivement aux niveaux $J'' = 14, 15, 16, 17, 18$. Les deux premières raies ont sensiblement même intensité, les autres sont de plus en plus faibles, comme on pouvait s'y attendre.

Avec notre spectromètre à réseau, nous avons observé une structure fine, formée de plusieurs composantes pour chaque raie de rotation. Mais la résolution, environ 1 cm^{-1}, encore inférieure à celle de Randall, ne permettait pas d'isoler de composantes individuelles (34).

Très prochainement, nous serons peut-être en mesure de reprendre cette étude avec un pouvoir séparateur meilleur [1]. S'il permettait de séparer 0,5 cm^{-1} dans de bonnes conditions de fidélité, nous pensons qu'il serait suffisant pour vérifier ou infirmer la formule proposée par Hansler et Oetjen qui conduit, dans ce domaine, pour

[1] Cf. chapitre premier.

chacune des raies $J'' = 16$, 17 et 18, à trois composantes au moins, distantes de plus de 0,8 cm⁻¹.

Aldéhyde éthylique. — ***Résultats expérimentaux.*** — Le spectre de la vapeur d'aldehyde éthylique enregistré de 550 à 250 cm⁻¹ avec notre spectromètre à réseau ne présente qu'une seule bande centrée vers 509 cm⁻¹ (fig. 9). Avec un appareil Perkin, nous l'avons prolongé jusqu'à 4 000 cm⁻¹. Les cinq bandes situées par Morris (68) entre 387 et 450 cm⁻¹ n'ont pas été trouvées, même lorsqu'on augmentait suffi-

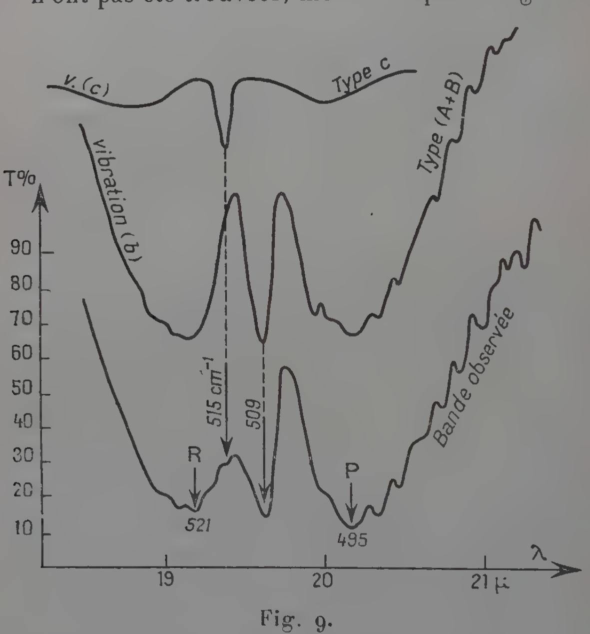


Fig. 9.

samment la pression de la vapeur pour rendre totale l'absorption vers 509 cm⁻¹. Rappelons qu'elles furent enregistrées à l'extrême limite d'utilisation d'un prisme en KBr. L'énergie disponible était très faible et la lumière parasite probablement considérable. De plus le spectre de rotation de la vapeur d'eau devient intense et gêne beaucoup les mesures. Nous n'avons pas tenu compte de ces bandes.

Interprétation des fréquences observées. — La molécule d'aldéhyde éthylique peut vibrer suivant 15 modes fondamentaux y compris la vibration de torsion du groupement méthyle. Ils se répartissent en deux classes A′ et A″, si l'on admet un plan de symétrie. Tous sont actifs en infrarouge et en Raman où ceux de la classe symétrique

donnent des raies polarisées et intenses. Les trois fréquences les plus basses correspondent approximativement à la torsion du CH_3 (*a*), la déformation du squelette (*b*) et la vibration angulaire gauche du C — H aldéhydique (*c*). Pour le propylène, elles sont situées à 175 — 427,5 et 577,6 cm^{-1} et séparées des autres fondamentales par plus de 300 cm^{-1}.

Pour l'aldéhyde éthylique, les fréquences 120 et 180 cm^{-1} ont été trouvées par O'Loane (79) en utilisant la méthode des rayons restants. Il semble qu'on puisse situer la vibration (*a*) aux environs de 180 cm^{-1}.

La bande centrée à 509 cm^{-1} peut être considérée en première approximation comme formée d'une branche Q aiguë (509 cm^{-1}) et deux branches P et R larges, situées symétriquement à 495 (P) et 521 cm^{-1} (R). Comme les trois maxima présentent sensiblement la même intensité, la bande n'est pas du type C et la variation du moment électrique reste dans le plan de symétrie conformément au cas de la vibration (*b*).

La dissymétrie de la raie centrale peut ensuite s'expliquer par la superposition d'une bande plus faible du type C, centrée vers 515 cm^{-1}. Elle correspondrait à la vibration (*c*) qui s'accompagne d'une variation du moment dipolaire perpendiculaire au plan de symétrie; l'analogie avec le spectre du propylène serait ainsi très étroite [1]. Dans la figure 9, on a séparé la courbe observée des bandes que l'on peut attendre pour les types C et (A + B).

Nous donnons ci-dessous l'ensemble des nombres observés avec l'interprétation que nous proposons. Pour les nombres d'onde supérieurs à 750 cm^{-1}, l'accord avec la littérature (91-31) est généralement bon :

$\omega_{10} = 509$ cm^{-1} (δCCO, A′) ; $\omega_{14} = 515$ cm^{-1} (oCH, A″) ; 753 cm^{-1} ($\omega_9 - \omega_{15}$) ; 835 cm^{-1} ($\omega_{12} - \omega_{10}$) ; $\omega_{13} = 852$ cm^{-1} (oCH_3, A″) ; 900 cm^{-1} ($\omega_8 - \omega_{15}$) ; $\omega_9 = 937$ cm^{-1} (νCC, A′) ; $\omega_8 = 1\,092$ cm^{-1} (oCH_3, A′) ; $\omega_7 = 1\,173$ cm^{-1} (oCH, A′) ; $\omega_{12} = 1\,343$ cm^{-1} (δCH_3, A″) ; 1 370 cm^{-1} ($\omega_{13} + \omega_{14}$) ; $\omega_6 = 1\,397$ cm^{-1} (δCH_3, A′) ; $\omega_5 = 1\,453$ cm^{-1} (δCH_3, A′) ; $\omega_4 = 1\,748$ cm^{-1} (νCO, A′) ; $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega_{11} \simeq 3\,000$ cm^{-1} (νCH).

[1] R. C. Lord attribue toutefois la bande 577,6 cm^{-1} du propylène au « twisting » du CH_2. Cette hypothèse, que n'avaient retenu ni Wilson, ni Pitzer (la fréquence de torsion de l'éthylène se place aux environs de 1 027 cm^{-1}), conduirait à situer la vibration (*c*) du propylène vers 990 cm^{-1}. La bande 515 cm^{-1} de l'aldéhyde résulterait alors d'une combinaison dont la plus évidente serait $\omega_5(A') - \omega_9(A')$, et il faudrait attribuer à la vibration (*c*) de l'aldéhyde éthylique, l'une des bandes trouvées à 753-835 ou 900 cm^{-1}. L'étude du composé deutéré permettra de résoudre ce problème.

Interprétation des raies de structure fine de la bande à 509 cm⁻¹. — Les nombreuses raies qui se détachent sur son contour sont équidistantes de $3 \pm 0,1$ cm^{-1}. Avec les résultats de la diffraction électronique, nous avons déterminé les axes (fig. 10) et calculé les inverses des moments principaux d'inertie :

$$A = 1,83 - B = 0,356 - C = 0,316 \text{ cm}^{-1}.$$

B et C étant beaucoup plus petits que A, nous pouvons admettre en première approximation (46), que la molécule est une toupie symétrique d'axe $\vec{A}$. Pour une variation du moment dipolaire parallèle :

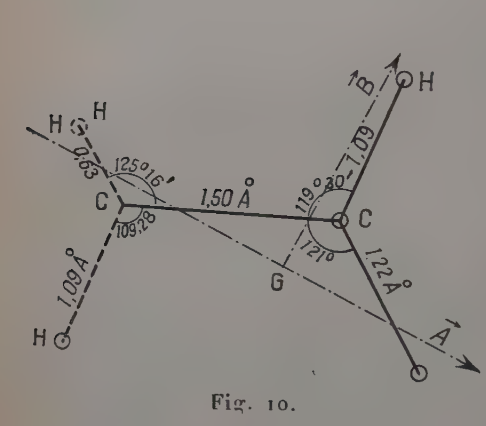


Fig. 10.

1° à $\vec{A}$, nous devrions observer des raies de rotation distantes de $B + C = 0,688$ cm^{-1} ;

2° à $\vec{B}$ ou C, nous observerions une bande du type perpendiculaire, avec de nombreuses sous-branches Q, beaucoup plus faciles à séparer :

$$\Delta\dot{\nu} = 2[A - 1/2\,(B + C)].$$

En prenant les valeurs de A, B, C, calculées ci-dessus, on trouve

$$\Delta\dot{\nu} = 2,96 \text{ cm}^{-1}. \quad (2$$

L'accord avec l'écartement observé ($\Delta\dot{\nu} = 3 \pm 0,1$ cm^{-1}) est excellent.

Ce résultat est important parce que certains auteurs (68) se sont demandé si la présence dans cette molécule de 2C, portant, l'un des substituants à 120°, l'autre à 180°, ne devrait pas favoriser une libre rotation interne des deux groupements. On devrait alors observer un écartement deux fois plus grand entre les raies (90). Nous venons de voir qu'il n'en est rien, ce qui s'accorde avec la détermination, par O'Loane, d'une oscillation de torsion vers 180 cm^{-1} et l'observation tout récemment, par Lord (61), d'une structure fine analogue dans les bandes 577,5 et 912,4 cm^{-1} du propylène.

En prenant pour $\left(\frac{B+C}{2}\right)$ la valeur calculée à partir des résulta

obtenus par la diffraction électronique ($0{,}334\ cm^{-1}$) et, pour $\Delta\dot{\nu}$, la valeur observée ($3\ cm^{-1}$), on peut calculer A :

$$A = \frac{\Delta\dot{\nu}}{2} + \frac{B + C}{2} \qquad \text{soit :} \qquad A = 1{,}8.10^{-40}\ g.cm^2.$$

Du fait que $\frac{B+C}{2}$ ne constitue qu'un terme correctif petit, on peut admettre une erreur de 15 p. 100 sur $\frac{B+C}{2}$ sans que l'erreur absolue ne dépasse celle qui affecte la mesure spectroscopique de $\frac{\Delta\dot{\nu}}{2}$ ($\pm 0{,}05\ cm^{-1}$). La précision de la mesure de A dépend donc essentiellement de celle de $\Delta\nu$. C'est dans ce sens que $A = 1{,}8 \pm 0{,}1\ cm^{-1}$ est une mesure spectroscopique. On en déduit le plus petit des moments d'inertie de la molécule $I = 15{,}5 \pm 0{,}8.10^{-40}$ *CGS*, en bon accord avec les mesures par diffraction d'électrons ($I = 15{,}45.10^{-40}$).

Interprétation de l'enveloppe de la bande à 509 cm⁻¹. — En assimilant encore la molécule à une toupie symétrique, on peut atteindre l'autre moment d'inertie en considérant l'écartement des branches P et R de la bande d'absorption relative à la vibration angulaire du squelette $C - C = O$.

La variation du moment dipolaire a une composante sur l'axe $\vec{A}$ de la molécule et l'on peut utiliser les résultats de Gerhard et Dennison sur les vibrations parallèles à l'axe de symétrie :

$$\Delta\dot{\nu} = S(\beta)\sqrt{\frac{8k}{hc}}.\sqrt{T.B} \qquad \text{avec :} \qquad \sqrt{\frac{8k}{hc}} = 2{,}358$$

et :

$$\beta = \frac{A}{0{,}5\ (B + C)} - 1, \qquad \text{d'où :} \qquad B = \frac{(\Delta\dot{\nu})^2}{(2{,}358)^2 S^2.T}.$$

β ne servant que dans le facteur correctif S, nous l'avons calculé approximativement à l'aide des données de la diffraction électronique :

$$\beta = 4{,}4 \qquad \text{soit :} \qquad S(\beta) = 1{,}18 ;$$

d'autre part :

$$\Delta\dot{\nu} = 26 \pm 1\ cm^{-1}, \qquad \text{d'où :} \qquad B = 0{,}314\ cm^{-1}.$$

$$\frac{\delta B}{B} = \frac{2\delta(\Delta\dot{\nu})}{\Delta\dot{\nu}} = 8\ \text{p. } 100, \qquad \text{soit :} \qquad B = 0{,}314 \pm 0{,}024\ cm^{-1}.$$

Là encore, les déterminations par spectroscopie et par diffraction d'électrons s'accordent parfaitement dans la limite des seules erreurs spectroscopiques.

Application au calcul des fonctionts thermodynamiques de l'éthanal. — Seule la chaleur spécifique a jusqu'à présent été déterminée par voie calorimétrique (17).

Méthode de calcul. — Nous avons repris les fondamentales déjà déterminées. Leur interprétation est peut-être discutable et le spectre d'absorption infrarouge de l'aldéhyde éthylique lourd que nous étudierons prochainement apportera des données supplémentaires. Mais les 15 bandes choisies sont les plus intenses et leur choix comme fondamentales fait peu de doute (ω_{14} et ω_{15} exceptés).

Nous avons calculé leur contribution à la chaleur spécifique en supposant les oscillations harmoniques et le gaz parfait.

Ces hypothèses, bien que grossières, avaient déjà été utilisées par Pitzer et par O'Loane.

A la contribution des 15 oscillations fondamentales, nous avons ajouté 7,94 cal pour tenir compte des 6 degrés de liberté (3 pour la translation et 3 pour la rotation) et du travail du gaz lorsqu'on le chauffe à pression constante (RT pour une mole).

Nous trouvons, à 298° K : $C_p^0 = 14,11$ cal par mole et par d° ($C_p = 14,8$; $\Delta = -4$ p. 100) ; à 323° K ; $C_p^0 = 14,81$ ($C_p = 14,7$; $\Delta = 0,7$ p. 100) ; à 373° K : $C_p^0 = 16,23$ ($C_p = 15,2$; $\Delta = 6,7$ p. 100) et à 422° K : $C_p^0 = 17,56$ ($C_p = 16,3$; $\Delta = 7,7$ p. 100), en désignant par C_p^0 la valeur calculée et par C_p la valeur observée.

Discussion. — L'écart relatif entre les déterminations calorimétrique et spectroscopique est très faible aux températures usuelles, ce qui apporte un argument au choix des fondamentales, particulièrement celles de basse fréquence.

Aux températures plus élevées, les chaleurs spécifiques calculées à l'aide des données spectroscopiques sont un peu trop grandes. Les amplitudes de l'oscillation de torsion deviennent de plus en plus importantes et un certain nombre de molécules doivent être le siège de rotations internes libres. En supposant la température assez élevée pour que le théorème de l'équipartition de l'énergie soit applicable, on passe d'une contribution à la chaleur spécifique valant R et provenant de l'énergie cinétique $\left(\frac{R}{2}\right)$ et de l'énergie potentielle $\left(\frac{R}{2}\right)$, à une autre égale seulement à $\frac{R}{2}$, provenant du seul degré de liberté de la rotation interne. Il semble donc bien que les petits écarts observés aux températures élevées soient dans le sens voulu par les approximations faites.

Aux basses températures, il faudrait tenir compte de l'imperfection du gaz et ajouter à C_p^0 un terme positif (71). Là encore, le très petit écart avec les mesures calorimétriques a le signe correct.

Conclusions. — Les chaleurs spécifiques, calculées antérieurement par d'autres auteurs, s'éloignent bien davantage des mesures calorimétriques. O'Loane, par exemple, trouvait à 298° K :

$$C_p^0 = 13,47 \text{ cal/mole}/d^o.$$

Barrière de potentiel empêchant la libre rotation du groupement méthyle. — Nous avons deux méthodes pour calculer un ordre de grandeur :

A l'aide de la fréquence de torsion. — On utilise la détermination de O'Loane : $\nu = 180 \text{ cm}^{-1}$ et, en supposant l'oscillation harmonique :

$$V_0 = I_r \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \frac{\nu^2}{n^2}, \qquad \text{avec} \qquad I_r = I_1 \cdot \frac{I_2}{I_2 + I_1}$$

(I_1 et I_2 sont les moments d'inertie du groupement méthyle et du reste de la molécule, par rapport à l'axe de torsion : $\tau = \frac{h}{8\pi^2 c}$; $n = 3$).
A l'aide de la figure 10, on calcule :

$$I_1 = 5,30.10^{-40} \text{ CGS} ; \qquad I_2 = 30,40.10^{-40} \text{ CGS}.$$

On en déduit :

$$V_0 = 578 \text{ cm}^{-1} = 1\,650 \text{ Kcal/mole}.$$

A l'aide de la contribution de l'oscillation de torsion a la chaleur spécifique. — On la détermine par différence entre la mesure calorimétrique et la contribution des 14 autres vibrations.

A 323° K, on trouve : $C_{pT} = 14,7 - (4,99 + 7,94) = 1,76$ cal/mole/d^o.

D'autre part, en désignant par Q_f la fonction de partition qui correspond à la libre rotation, on a : $\frac{1}{Q_f} = 0,281$ et, en se reportant aux tables de Pitzer (73) :

$$\frac{V}{RT} = 2,35 \qquad \text{soit :} \qquad V = 1\,510 \text{ Kcal/mole}.$$

Les deux méthodes conduisent sensiblement à la même valeur de la barrière de potentiel.

Éther diméthylique. — Le lecteur pourra se reporter à Herzberg, p. 353, pour les déterminations antérieures à 1945.

Le spectre de la vapeur, que nous avons pu obtenir, avec une résolution meilleure (spectromètre Perkin à quadruple traversée du prisme) et surtout l'extension de l'étude de Crawford vers les basses fréquences, avec notre spectromètre à réseau, a permis une attribution plus précise des vibrations. Suivant Herzberg, celle des oscillations de torsion des CH_3 était particulièrement incertaine. On pouvait leur

attribuer les raies Raman 160 et 300 cm^{-1}, comme l'avait suggéré Pitzer, ou les raies 702 et 583 cm^{-1} ; ou aucune d'entre elles, puisque leur existence même n'était pas assurée.

Spectres obtenus et attribution des bandes. Spectres de 240 à 520 cm^{-1} (fig. 11). — Nous avons déterminé deux nouvelles bandes d'absorption à 412,2 et 270 cm^{-1}. La première est attribuée à la vibration ν_7 de déformation angulaire du squelette C — O — C, de symétrie A_1, donc active à la fois en Raman et en infrarouge.

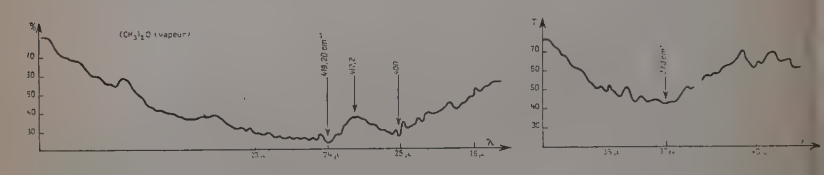


Fig. 11.

La deuxième confirme l'existence et précise la position de la raie Raman indiquée plus haut. Active en absorption et en diffusion, elle serait due à la vibration de torsion ν_{21}, de symétrie B_2, où les $2CH_3$ oscillent dans le même sens. En supposant que la première raie Raman (160 cm^{-1}) existe vraiment, on peut reprendre la suggestion de Pitzer et supposer qu'elle est due à l'autre vibration de torsion, ν_{11} de symétrie A_2, où les $2CH_3$ oscillent en sens contraire. Elle est inactive en absorption et d'ailleurs au delà du domaine d'utilisation du réseau actuellement en service.

Spectres de 1 250 à 650 cm^{-1} (fig. 12). — *a*) Nous observons deux

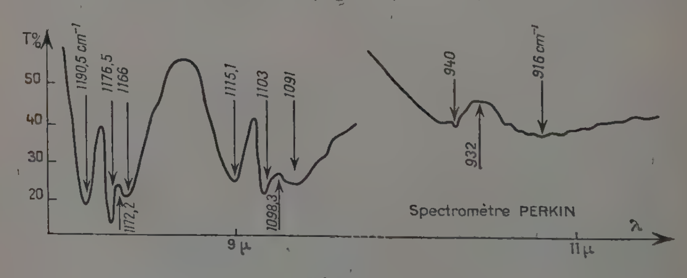


Fig. 12.

bandes du type parallèle (branches P, Q, R). Or, dans cette région on en attendait justement 2, correspondant aux vibrations ν_{16} (pivotement parallèle) et ν_{17} (C — O asymétrique), de symétrie B_1. Ces deux

vibrations sont probablement en résonance, et il est sans intérêt d'adopter $\nu_{16} = 1\,176{,}5$ et $\nu_{17} = 1\,103$ cm^{-1}, ou l'inverse.

b) Le spectre Raman ne comporte, dans cette région, qu'une seule raie polarisée vers 919 cm^{-1}. Elle ne peut que correspondre à la fréquence ν_6 de vibration symétrique C — O. Notre mesure $\nu_6 = 932$ cm^{-1}, portant sur le gaz, est plus précise et tient compte de la forme de l'enveloppe (vibration de symétrie A_1, comportant une variation du moment électrique parallèle à l'axe moyen), qui comprend deux branches P et R.

c) Les pivotements perpendiculaires au plan de symétrie ont sans doute des nombres d'onde plus bas que ceux qui lui sont parallèles, donc inférieurs à 1 100 cm^{-1}. L'un, ν_{10}, actif en Raman seulement (symétrie A_2), sera situé à 918 cm^{-1}, seule fréquence observée en diffusion entre 1 100 et 702 cm^{-1}. L'autre, ν_{20}, actif en absorption et en diffusion (symétrie B_2) peut être vraisemblablement placé à 940 cm^{-1}, ce qui expliquerait la dissymétrie de la bande.

Cette interprétation conduit ainsi à attribuer aux deux pivotements perpendiculaires, de symétries différentes, des fréquences sensiblement voisines.

d) Il reste à situer le deuxième pivotement parallèle, ν_5, de symétrie A_1, différente de celle du premier, de telle sorte que, là aussi, il ne peut y avoir résonance. Sa fréquence sera très voisine de celle du premier ($\nu_{16} = 1\,176{,}5$ ou $1\,103$ cm^{-1}). Il est curieux que chacune de ces deux bandes auxquelles ν_{16} contribue, possède une dissymétrie qu'on peut expliquer par la superposition de deux bandes plus faibles, centrées respectivement vers 1 172 et 1 098 cm^{-1}. On les attribuera à ν_5, bien qu'ici on n'ait pu expliquer ce dédoublement et, dans les calculs thermodynamiques, nous prendrons la moyenne de ces deux fréquences, soit $\nu_5 = 1\,135$ cm^{-1}.

Nous résumons ci-dessous ces attributions :

$\nu_1 = \nu_2 = \nu_8 = \nu_{12} = \nu_{13} = \nu_{18} \simeq 2\,900$ cm^{-1} (νC — H); $\nu_3 = \nu_4 = \nu_9 = \nu_{14} = \nu_{15} = \nu_{19} \simeq 1\,466$ cm^{-1} (δCH_3) ; $\nu_5 = 1\,135$ cm^{-1} (pivotement des CH_3 parallèlement au plan de symétrie ; A_1) ; $\nu_6 = 932$ cm^{-1} (νCO ; A_1) ; $\nu_7 = 412{,}2$ cm^{-1} (δCOC ; A_1) ; $\nu_{10} = 918$ cm^{-1} (pivotement perpendiculaire ; A_2) ; $\nu_{11} = 160$ cm^{-1} (τCH_3 ; A_2) ; $\nu_{16} = 1\,176{,}5$ cm^{-1} (pivotement parallèle ; B_1) ; $\nu_{17} = 1\,103$ cm^{-1} (νCO ; B_1) ; $\nu_{20} = 940$ cm^{-1} (pivotement perpendiculaire ; B_2) ; $\nu_{21} = 270$ cm^{-1} (τCH_3 ; B_2).

Calcul des fonctions thermodynamiques. — Ces fréquences permettent de calculer la chaleur spécifique C_p^0 et l'entropie S^0 à diverses températures :

200° K : $S^0 = 58{,}17$ ($S^c = 58{,}03 \pm 0{,}10$; $\Delta = 2{,}5$ p. 1 000) ; 248° K : $S^0 = 61{,}06$ ($S^c = 61{,}01 \pm 0{,}15$; $\Delta = 0{,}9$ p. 1 000) ; 272° K : $C_p^0 = 14{,}77$ ($C_p^c = 14{,}82$; $\Delta = 3$ p. 1 000) ; 300° K : $C_p^0 = 15{,}69$ ($C_p^c = 15{,}75$;

$\Delta = 3,7$ p. 1 000) ; 333° K : $C_p^0 = 17$ ($C_p^c = 16,81$; $\Delta = 1,2$ p. 100) ; 370° K : $C_p^0 = 18,27$ ($C_p^c = 17,96$ cal/mole/d° ; $\Delta = 1,7$ p. 100).

L'écart avec les mesures calorimétriques (S_c et C_p^c), dont on remarquera la précision (53), est inférieur à 3 p. 1 000 entre 200° et 272° et ne dépasse pas 1,7 p. 100 à 370° K. Si l'on tient compte des approximations faites (gaz parfait, oscillations harmoniques), l'accord apparaît très bon et semble justifier le choix des fondamentales, particulièrement celles de torsion. Remarquons, comme nous l'avons fait pour l'éthanal, qu'aux températures ordinaires, la chaleur spécifique mesurée calorimétriquement, est un peu plus grande, comme le voudrait une correction tenant compte des actions intermoléculaires (gaz réel). Aux températures plus élevées, la différence change de signe et pourrait s'expliquer par une libre rotation interne des groupements méthyle d'un nombre de plus en plus important de molécules. Les petits écarts observés sont donc apparemment dans le bon sens. *Mais ce qui est remarquable, c'est qu'ils restent aussi faibles sur un domaine de températures aussi étendu* (— 73° C à + 98° C). A notre connaissance, c'est le premier cas observé pour une molécule à 9 atomes.

Calcul approché de la barrière de potentiel. — Dans l'approximation des oscillations harmoniques, les deux fréquences de torsion donneraient deux barrières de potentiel différentes : à $\nu_{11} = 160$ cm^{-1}, correspondrait $V_0 = 1\ 412$ Kcal/mole (torsion des CH_3 en sens contraires) et à $\nu_{21} = 270$ cm^{-1}, $V_0 = 4\ 020$ Kcal/mole (torsion des CH_3 dans le même sens). La méthode n'est guère valable sauf peut-être pour fixer 2 limites à la barrière de potentiel.

La détermination calorimétrique donne une valeur moyenne :

$$V = 3\ 100 \text{ Kcal/mole.}$$

Des calculs faits par Aston et basés sur une répulsion entre les atomes d'hydrogène de la forme V (cal/mole) $= \frac{4{,}99 . 10^5}{r^5}$ (r exprimé en A), conduisent à V = 1 600 Kcal/mole en utilisant les données moléculaires de la diffraction électronique, en particulier $<$ COC = 111°.

En prenant $<$ COC = 107°, valeur à la limite extrême de la tolérance de la mesure (111 ± 4°), Aston trouve V = 2370 cal/mole.

Interprétation de la largeur des bandes parallèles. — Les bandes parallèles ont des branches P, Q, R et correspondent ici à la symétrie B_1. Celles à 1 176,5 et 1 103 cm^{-1} sont particulièrement nettes. La distance des branches P et R vaut respectivement 25,5 cm^{-1} et 24,1 cm^{-1}. On peut, en première approximation, traiter la molécule comme une toupie symétrique et appliquer la formule de Gerhardt et

Dennison, qui donne le moment d'inertie I_p par rapport aux axes perpendiculaires à celui de symétrie.

On obtient ainsi $I_p = (111 \pm 9).10^{-40}$ g.cm² alors que les mesures par diffraction d'électrons, en prenant $< COC = 111°$, donnent :

$$\frac{I_B + I_C}{2} = 88.10^{-40} \text{ g.cm}^2.$$

Avec $< COC = 115°$, valeur maximum permise par la précision de la mesure ($< COC = 111° \pm 4°$), l'amélioration est insignifiante ($88,4.10^{-40}$ g.cm²).

Les approximations faites, bien vérifiées dans le cas du propylène (61) et de l'aldéhyde éthylique, ne semblent pas convenir ici.

Dichlorodifluorométhane. — Le spectre du fréon 12, très étudié ces dernières années (27), présente une région complexe entre 420 et 480 cm⁻¹. Nous l'avons étudiée, en absorption, avec une résolution de 0,7 cm⁻¹ (fig. 13). Nous résumons ci-dessous ces mesures.

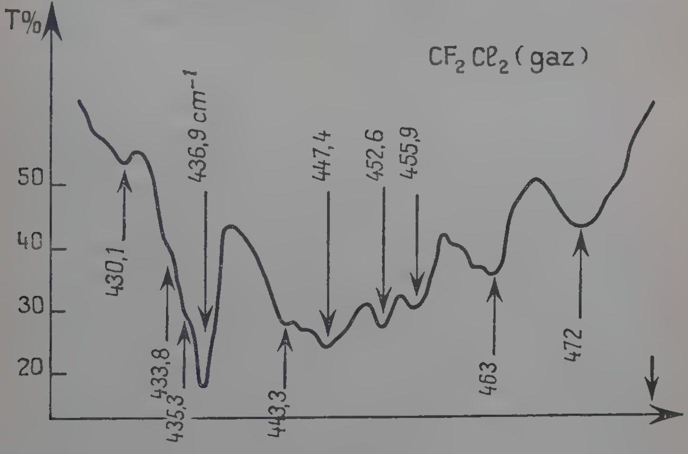


Fig. 13.

Spectre Raman du liquide : 433 ; 455 cm⁻¹ ; spectre Raman du gaz : 433 ; 446 ; 457,5 et 473 cm⁻¹ ; spectre infrarouge du gaz, d'après Plyler : 437 ; 446 et 473 cm⁻¹ ; nos résultats : 436,9 ; 447,4 ; 452,6 ; 455,9 ; 463 et 472 cm⁻¹.

Suivant Plyler, le spectre proviendrait de trois fréquences de déformation : ν_4 (δ_{Fs}) de symétrie A_1 ; ν_7 et ν_9 (δ_{FCl}) de symétrie B_1 et B_2. Les auteurs s'accordent sur la détermination $\nu_7 \# 437$ cm⁻¹ mais une

meilleure résolution est souhaitée pour fixer les deux autres fréquences.

A l'aide des données de la diffraction électronique, nous avons représenté la molécule avec son centre de gravité G et ses axes principaux d'inertie (fig. 14). Nous avons calculé une valeur approchée des moments d'inertie correspondants : $I_x = 201$; $I_y = 371$; $I_z = 323.10^{-40}$ g.cm². Les paramètres (3) de l'ellipsoïde central d'inertie qui en résultent : $S = -0{,}66$; $\rho = 0{,}74$ sont assez voisins de ceux $\left(S = -\frac{1}{2} ; \rho = \frac{3}{4}\right)$, pour lesquels la forme des enveloppes des trois types de bandes est connue. En se reportant au mémoire de Badger, on voit que toute bande d'absorption s'accompagnant d'une variation de moment dipolaire parallèle : 1° à Gy, donne une branche Q aiguë ; 2° à Gz, un doublet dont les composantes sont séparées par 5 ou 6 nombres d'onde, accompagné de branches P et R, distantes d'environ 18 cm⁻¹ ; 3° à Gx, trois branches P, Q, R.

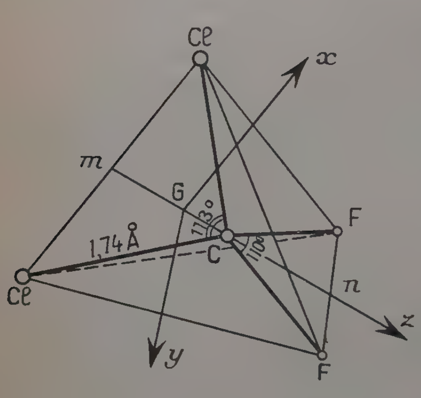


Fig. 14.

Or, ν_4 s'accompagne d'une variation du moment dipolaire parallèle à l'axe de symétrie Gz. Il semble qu'on puisse lui attribuer le doublet 452,6 ; 455,9 cm⁻¹, ce qui fixerait son centre à $\nu_4 = 454{,}2$ *cm*⁻¹.

Les deux autres vibrations, de symétrie B_1 et B_2, produisent une variation parallèle aux deux autres axes. Il est d'usage d'associer B_1 et Gy ; ν_7 correspond donc à la raie aiguë à *436,9 cm*⁻¹.

ν_9, de symétrie B_2, produit une modification du moment dipolaire parallèle à Gx et s'accompagne d'une bande à trois branches. Si l'on veut choisir pour son centre une bande commune aux spectres infrarouge et Raman du gaz, on a le choix entre $\nu_9 = 447{,}4$ *cm*⁻¹ et $\nu_9 = 472$ cm⁻¹. Si on le supposait à 472 cm⁻¹, la bande que nous avons trouvée à 463 cm⁻¹ s'interpréterait comme branche P, mais il manquerait la branche R. En le situant au contraire à 447,4 cm⁻¹, où l'absorption est d'ailleurs plus intense, les branches P et R se trouvent reportées dans des régions d'absorption. La bande à 463 cm⁻¹, absente du spectre Raman, appartiendrait à la branche R de ν_4 et la bande à 472 cm⁻¹, formée d'une seule branche et commune aux spectres d'absorption et de diffusion, s'interpréterait par une bande

de différence de symétrie B_1 : $\nu_6(b_2) - \nu_4(a_1) = 468$ cm^{-1}. L'écart avec le nombre d'onde observé (4 cm^{-1}), est inférieur à l'erreur sur ν_6.

En résumé, nous proposons : $\nu_7 = 436{,}9$; $\nu_9 = 447{,}4$; $\nu_4 = 454{,}2$ cm^{-1} et 472 cm^{-1} $= \nu_6 - \nu_4$. Cette attribution de ν_9 serait par ailleurs favorisée par des arguments thermodynamiques et la règle de la somme (27). La méthode matricielle de Wilson, utilisée tout récemment par Dowling (27), avec une fonction potentielle contenant tous les termes possibles du second ordre, serait aussi en faveur de cette attribution, mais n'éliminait pas l'autre nombre d'onde (472 cm^{-1}) qu'on pouvait atteindre en modifiant les constantes de potentiel dans les limites acceptables.

Méthylamines. — Les trois méthylamines possèdent des bandes intenses entre 20 et 43 μ. Nous avons utilisé des produits « Prolabo » livrés en ampoules scellées sous l'étiquette « anhydre pur ». Ils contiennent, en fait, des traces importantes d'ammoniac caractérisé par le doublet d'absorption vers 11 μ. Les résultats qui suivent sont donc sujets à caution. Des procédés de purification sont connus (29) et nous espérons disposer prochainement de composés beaucoup plus purs.

CH_3NH_2. — Historique. — La monométhylamine fut étudiée dans l'infrarouge photographique par Freymann (30) à l'état liquide en 1936, et par Thompson (90), en 1937, en phase gazeuse. La structure de la bande à 10 060 cm^{-1} (raies distantes de 5 cm^{-1}) conduisit ce dernier à penser qu'il n'y avait pas libre rotation du groupement méthyle.

Plyler (77) en 1939, après avoir étudié le spectre du gaz de 1 à 20 μ, croyait pouvoir situer l'oscillation de torsion à 620 cm^{-1}.

L'année suivante, Owen et Barker reprenaient cette étude et ne retrouvaient pas cette fréquence (72).

Nos résultats. — Nous trouvons trois bandes : très faible à 473 cm^{-1} ; faible à 395 cm^{-1} et très forte à *270,4* cm^{-1} (40).

C'est en ce dernier point qu'il faut sans doute situer la fréquence de torsion, en bon accord avec une raie Raman (270 cm^{-1}), jusqu'à présent mise en doute. La structure fine observée (40) est caractéristique d'une bande perpendiculaire et rappelle celle décrite dans l'infrarouge photographique. L'enveloppe ne comporte qu'une branche, conformément au fait que $\beta = 5{,}3$.

Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique et avec $I_{réd} = 1{,}82 \cdot 10^{-40}$ g.cm^2, on déduit une valeur approchée de la barrière de potentiel V = 1 520 Kcal/mole ou *530* cm^{-1}, là encore, très inférieure à la détermination calorimétrique : V = 3 000 Kcal/mole ou 1 050 cm^{-1}. Une détermination toute récente de V à partir du spectre

ultrahertzien (85) donne, par contre, $V = 680$ cm^{-1}, valeur beaucoup plus proche de notre détermination.

$(CH_3)_2NH$. — Entre 30 et 43 μ, nous n'avons trouvé qu'une seule bande à *256* cm^{-1}. Aux deux extrémités du spectre, l'absorption augmente. Vers les grandes longueurs d'onde, il y aurait un maximum vers *233,6* cm^{-1} à la limite d'utilisation du réseau en service (14 traits par mm). Vers les courtes longueurs d'onde, elle correspondrait à la seule raie Raman de basse fréquence, observée à *415* cm^{-1} pour le liquide.

Par analogie avec l'éther diméthylique (mais ici la molécule n'admet pas le plan C — N — C du squelette comme plan de symétrie et appartient au groupe $C_{s'}$ moins symétrique que C_{2v}) on attribuera ce dernier nombre d'onde à la vibration fondamentale qui met principalement en jeu la déformation angulaire du squelette et les deux autres à la torsion des CH_3 :

1) dans le même sens : $\nu = 256$ cm^{-1},

2) en sens contraire : $\nu = 233,6$ cm^{-1}.

Cette dernière raie, interdite en absorption pour l'éther diméthylique, est ici permise par la symétrie moins grande du groupe C_s.

$(CH_3)_3N$. — Seul le spectre Raman du liquide avait été étudié. Il comportait trois raies de basses fréquences : 424, 368 et 272 cm^{-1}.

Nous avons enregistré le spectre du gaz entre 20 et 42 μ. Nous trouvons trois bandes larges. La première, *centrée vers 485 cm^{-1}, est formée de raies fortes et aiguës*, 530,6, 521,1, 512, 507,3, 486,5, 480,6, 468,5, 464,8 cm^{-1}. La deuxième, très intense, s'étend de *369 à 336 cm^{-1}* et comporte des raies moins nettes. La troisième, vers *261 cm^{-1}*, est faible, imputable peut-être à des traces de monométhylamine.

Alcool méthylique. — CH_3OH présente une absorption exceptionnellement intense et continue dans tout l'infrarouge lointain. Nous avons déjà décrit le spectre observé (35). Le maximum d'absorption est situé à 249,1 cm^{-1} (fig. 15). Nous ferons deux remarques :

1° L'interprétation du spectre ultrahertzien a conduit tout récemment (13) à prévoir l'oscillation de torsion aux environs de 250 cm^{-1}, en excellent accord avec notre spectre.

2° Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, on en déduit une barrière de potentiel $V = 315$ cm^{-1}, nombre assez différent des données ultrahertziennes : $V = 380$ cm^{-1} (13) ou $V = 374,8$ cm^{-1} (47), mais qui en est plus proche que celui, $V = 470$ cm^{-1}, trouvé par Koehler et Dennison à l'aide d'une théorie pourtant beaucoup plus fine et de la fréquence de torsion observée par Lawson à 270 cm^{-1} (Travail non publié, cité par Koehler et Dennison).

Ces mesures spectroscopiques restent toutefois du même ordre de grandeur, très différent de celui des déterminations calorimétriques. Crawford, par exemple, en 1940, obtient l'apport de la libration à l'entropie par différence entre la valeur mesurée calorimétriquement et la contribution de tous les mouvements inter et intramoléculaires,

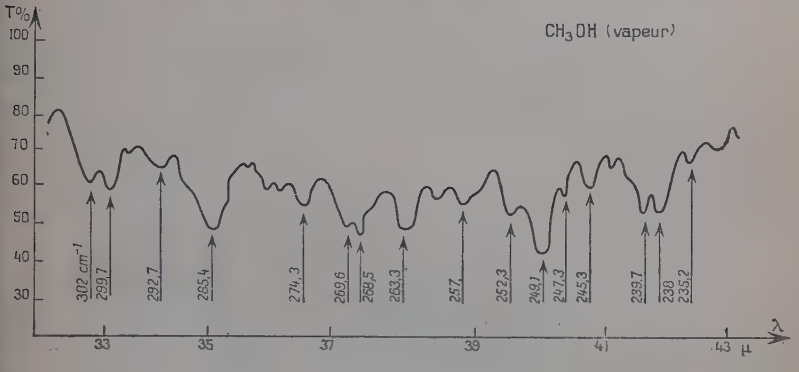


Fig. 15.

libration exceptée : $S_L = 1,05 \pm 0,25$ cal/mole. A l'aide des tables de Pitzer et d'une correction, tenant compte du fait que le moment d'inertie du groupement CH_3 par rapport à l'axe ternaire est une fraction considérable du moment d'inertie total de la molécule relative à cet axe, il trouve $V = 1\,200$ cm^{-1} et pose un problème qui, jusqu'à présent, ne semble pas avoir été résolu. Il concerne d'ailleurs d'autres molécules et nous avons signalé plus haut, dans le cas de CH_3NH_2, que ce désaccord entre les déterminations calorimétriques et spectroscopiques avait, jusqu'à présent, fait considérer comme erronée la fréquence 270 cm^{-1}, trouvée par diffusion Raman et que nous avons retrouvée en absorption dans le spectre du gaz.

Sulfure de carbone. — ***Bibliographie.*** — La vibration de déformation angulaire, située vers 25 μ, est étudiée par Dennison, en 1935, avec un spectromètre à réseau. Plyler, en 1952, obtient avec un prisme en KRS 5 un spectre analogue, comprenant trois branches P, Q, R caractéristiques. Yoshinaga, la même année, décrit un spectre plus compliqué, réalisé avec un appareil à réseau (95).

Résultats et interprétation. — Le spectre que nous avons enregistré est plus complexe.

Suivant la figure 16, il s'agit d'une bande du type perpendiculaire, composée d'une succession de bandes partielles, analogues à celles de la vibration (ν_2) du gaz carbonique vers 667,3 cm^{-1}, mais bien plus serrées et l'interprétation de nos mesures se complique par suite du chevauchement des branches P, Q, R. Il provient de ce que les

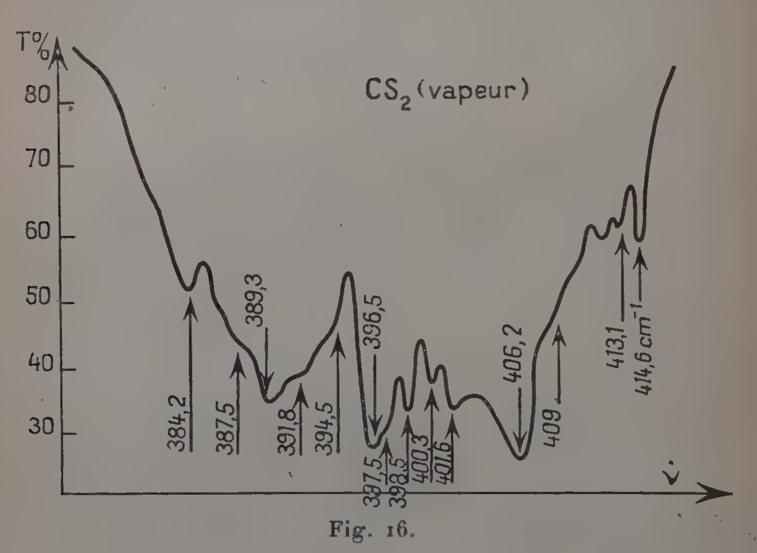


Fig. 16.

niveaux (0, 1, 0) et (1, 0, 0) sont suffisamment bas pour posséder déjà une population importante de molécules à la température ambiante, et être l'origine de transitions intenses, venant se superposer à la vibration fondamentale.

Sur ce principe, nous avons, en 1953, proposé une interprétation (33). Nous nous proposons de reprendre prochainement ce travail en tenant compte des progrès concernant en particulier la résolution [1].

Acétone. — Le spectre Raman du liquide comprend, d'après Kohlrausch, trois raies de basse fréquence à 527, (*dp*), 489 (P) et 391 cm^{-1} (*dp*).

Le spectre d'absorption de la vapeur nous a permis de retrouver la première fréquence (fig. 17) : la forme de l'enveloppe est très caractéristique avec trois branches P, Q, R. L'étude des plus basses fré-

(1) Cf. chapitre premier.

quences est en cours et permettra peut-être de préciser l'interprétation des trois bandes dont seule celle située à 489 cm^{-1} est attribuée avec certitude à la vibration de déformation plane C — C — C.

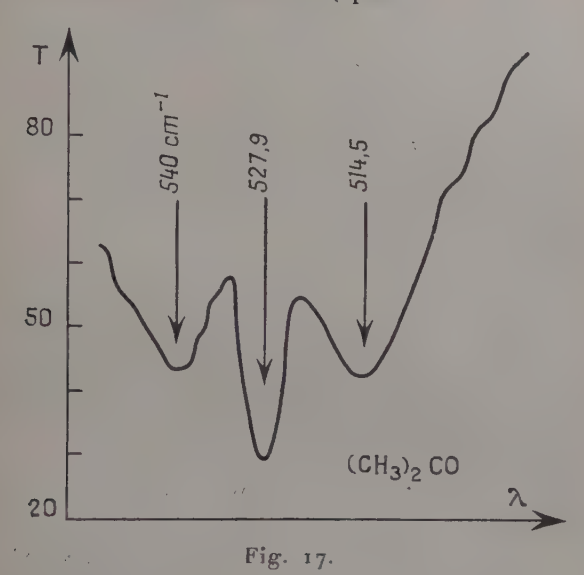


Fig. 17.

CONCLUSIONS

Du dernier chapitre, nous pouvons retenir trois résultats d'ordre général.

Mise en évidence fréquente, par le spectre infrarouge du gaz, d'oscillations de torsion. — Elle permet de rejeter directement, dans les molécules intéressées, l'hypothèse de la libre rotation autour des simples liaisons. C'est, en particulier, le cas du groupement méthyle : autour de la liaison C — O, dans CH_3OH ($\nu_\tau = 249{,}1$ cm^{-1}) et CH_3OCH_3 ($\nu_{\tau_1} = 270$ cm^{-1}) ; de la liaison C — N, dans CH_3NH_2 ($\nu_\tau = 270{,}4$ cm^{-1}) ; et $(CH_3)_2NH$ ($\nu_{\tau_1} = 256$ cm^{-1} et $\nu_{\tau_2} = 233{,}6$ cm^{-1}) ; de la liaison C — C dans $CH_3 — CH_2 — Cl$ ($\nu_\tau = 277$ cm^{-1}) ; $CH_3 — CHO$ ($\nu_\tau = 180$ cm^{-1}) et $CH_3 — CHCH_2$ ($\nu_\tau = 170$ cm^{-1}).

On peut, d'autre part, déduire de ces fréquences un ordre de grandeur pour les barrières de potentiel qui empêchent la libre rotation. Pour le groupement méthyle, nous avons trouvé : 315 cm^{-1} dans

l'alcool méthylique, 530 cm^{-1} dans la monométhylamine, 578 cm^{-1} dans l'éthanal, 1 405 cm^{-1} dans l'éther diméthylique.

Possibilité de calculer les fonctions thermodynamiques de molécules polyatomiques à l'aide de données purement spectroscopiques. — En utilisant toutes les fréquences de vibration, y compris celles de torsion, nous avons trouvé un excellent accord entre le calcul et les mesures calorimétriques, dans un domaine étendu de températures, pour deux molécules : l'une à sept atomes (éthanal), l'autre à neuf atomes (éther diméthylique). La méthode semble généralisable et d'un intérêt particulier pour les molécules très inertes (les fréons, par exemple), mal connues au point de vue thermodynamique.

La sixième octave (60) qui s'étend de 24 à 48 μ environ, contient encore de nombreuses vibrations de molécules polyatomiques. — Elle constitue un nouveau domaine d'application de la théorie de Gerhardt et Dennison (32-33) sur les enveloppes des bandes d'absorption. Son étude, à l'aide de spectromètres à réseaux donnant une résolution de l'ordre du cm^{-1}, convient particulièrement bien.

Nous avons donné des exemples d'application pour un certain nombre de molécules et précisé l'interprétation du spectre des basses fréquences. La théorie actuelle des enveloppes de bandes n'est qu'une première approximation. Elle n'est pas toujours satisfaisante ainsi que nous l'avons remarqué pour certaines bandes de l'éther diméthylénique par exemple.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. Ananthakrishnan. — *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 1936, **3 A**, 527.
2. J. G. Aston, M. L. Eidinoff et V. S. Forster. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1539.
3. R. M. Badger et L. R. Zumwalt. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 711.
4. Bahuchet. — Compte rendu d'étude et de mesures de trois amplificateurs pour pile thermoélectrique, *Soc. Als. de Constr. Mécaniques*, Télécommunications, 1950.
5. P. Barchewitz et M. Parodi. — *J. de Phys.*, 1939, **10**, 143.
6. R. B. Barnes. — *Phys. Rev.*, 1932, **39**, 562.
7. R. B. Barnes. — *Rev. Sc. Instr.*, 1934, **5**, 237.
8. R. B. Barnes, W. S. Benedict et C. M. Lewis. — *Phys. Rev.*, 1935, **47**, 918.
9. R. B. Barnes et L. G. Bonner. — *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 732.
10. Bill, Hansler et Oetjen. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 919.
11. A. Borden et E. F. Barker. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 553.
12. L. O. Brockway. — *Rev. Mod. Phys.*, 1936, **8**, 231.
13. G. G. Burkhard et D. M. Dennison. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 408.

14. J. Cabannes. — *Annales de Phys.*, 1932, **18**, 285.
15. Claassen. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 50.
16. A. P. Cleaves et E. K. Plyler. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 563.
17. C. F. Coleman et De Vries. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2839.
18. B. L. Crawford et L. Joyce. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 307.
19. B. L. Crawford. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 273.
20. B. L. Crawford. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 744.
21. B. L. Crawford et E. B. Wilson. — *J. Chem. Phys.*, 1941. **9**, 323.
22. M. Czerny. — *Zeits. für Physik*, 1925, **34**, 227.
23. E. F. Daly et C. B. B. M. Sutherland. — *Proc. Phys. Soc.*, 1949, A **62**, 205.
24. D. M. Dennison et N. Wright. — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 2077.
25. D. M. Dennison et Z. I. Slawsky. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 509.
26. D. M. Dennison. — *Rev. Mod. Phys.*, 1940, **12**, 175.
27. J. M. Dowling. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1788.
28. Firestone. — *Rev. Sc. Inst.*, 1932, **3**, 163.
29. M. François. — *C. R.* Paris, 1907, 567.
30. R. Freymann. — *C. R. Paris*, 1936, **202**, 1674.
31. H. Gerding et J. Lecomte. — *Rec. Trav. Chim.*, 1939, **58**, 614.
32. S. L. Gerhard et D. M. Dennison. — *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 197.
33. A. Hadni. — *C. R.*, Paris, 1953, **236**, 1761.
34. A. Hadni. — *C. R.*, Paris, 1953, **237**, 317.
35. A. Hadni. — *C. R.*, Paris, 1954, **238**, 573.
36. A. Hadni. — *C. R.*, Paris, 1954, **238**, 2150.
37. A. Hadni. — *C. R.*, Paris, 1954, **239**, 349.
38. A. Hadni. — *J. de Phys.*, 1954, **15**, 375.
39. A. Hadni. — *J. de Phys.*, 1954, **15**, 417.
40. A. Hadni. — *Rev. d'Optique*, 1954, **33**, 576.
41. A. Hadni. — Communication au Colloque International sur l'infrarouge, Parme, 1954.
42. J. O. Halford. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **18**, 361.
43. J. O. Halford. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **18**, 1051.
44. R. L. Hansler et R. A. Oetjen. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 340.
45. G. Hepner. — *J. de Phys.*, 1953, **14**, 717.
46. Herzberg. — *Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*, Van Nostrand, 1945.
47. E. V. Ivash et D. M. Dennison. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1804.
48. Jacquinot. — Communication aux Journées d'Etudes sur l'infrarouge, Paris, 1954.
49. F. Jentzsch et G. Laski. — *Geiger Sheels Handbuch der Physik*, Springer, Berlin, 1946.
50. A. Kastler. — Communication au Colloque International sur l'infrarouge, Parme, 1954.
51. R. M. Kennedy, M. Sagenkahn et J. G. Aston. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2267.
52. J. E. Kilpatrick et K. S. Pitzer. — *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1947, **38**. 191.
53. G. B. Kistiakowski et W. W. Rice. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 618.
54. J. S. Koehler et D. M. Dennison. — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 1006.
55. K. W. F. Kohlrausch. — *Ramn Spektren*, Graz, Leipzig, 1943.

56. KRIMM et SUTHERLAND. — *Spectrochimica Acta*, 1952, 4.
57. J. LECOMTE. — *Le spectre infrarouge*, Les Presses Universitaires de France, Paris, 1928.
58. J. LECOMTE. — *Le rayonnement infrarouge*, Gauthier-Villars, Paris, 1948.
59. J. LECOMTE. — *Bollettino Scientifico della Facolta di Chimica industriale di Bologna*, 1952, **10**, 96.
60. J. LECOMTE. — *J. de Phys*, 1954, **15**, 491.
61. R. C. LORD et PUTCHA VENKATESWARLU. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1953, **43**, 1079.
62. MC CUBBIN. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1952, **42**, 113.
63. MC CUBBIN et W. M. SINTON. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1950, **40**, 537.
64. MC CUBBIN et W. M. SINTON. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1952, **42**, 113.
65. MC CUBBIN. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 668.
66. J.-P. MATHIEU. — Communication au Colloque International sur l'infrarouge, Parme, 1954.
67. M. MIGEOTTE. — Sur la construction d'un spectrographe infrarouge. *Thèse*, Hayez, Bruxelles, 1945.
68. J. C. MORRIS. — *J. Chem. Phys.*, 1943, **11**, 230.
69. NYQUIST. — *Phys. Rev.*, 1928, **32**, 110.
70. R. A. OETJEN. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1952, **42**, 559.
71. J. K. O'LOANE. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 669.
72. R. G. OWEN et E. F. BARKER. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 229.
73. K. S. PITZER et W. D. GWINN. — *J. Chem. Phys.*, 1942, **10**, 428.
74. K. S. PITZER. — *J. Chem. Phys.*, 1942, **10**, 605.
75. K. S. PITZER et WELTNER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2842.
76. K. S. PITZER. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **21**, 718.
77. E. K. PLYLER. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 564.
78. E. K. PLYLER. — *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1952, **49**, 61.
79. E. K. PLYLER. — *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1952, **47**, 202.
80. H. M. RANDALL et F. A. FIRESTONE. — *Rev. Sc. Instr.*, 1938, **9**, 404.
81. H. RUBENS et E. H. NICHOLS. — *Phys. Rev.*, 1897, **4**, 314.
82. H. RUBENS et R. W. WOOD. — *Phil. Mag.*, 1911, **21**, 249.
83. SAYCE. — *Endeavour*, 1952, **48**, 212.
84. H. S. SEIFERT et H. M. RANDALL. — *Rev. Sc. Instr.*, 1940, **11**, 365.
85. K. SHIMODA, T. NISHIKAWA et T. ITOH. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1456.
86. Z. I. SLAWSKY et D. M. DENNISON. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 509.
87. J. M. SMITH. — *Trans. Am. Inst. Chem. Engineers*, 1946, **42**, 983.
88. STAMM. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1946, **36**, 2.
89. J. STRONG et S. C. WOO. — *Phys. Rev.*, 1932, **42**, 267.
90. H. W. THOMPSON et H. A. SKINNER. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 775.
91. H. W. THOMPSON. — *Trans. Farad. Soc.*, 1942, **38**, 37.
92. TROWBRIDGE et CRANDALL. — *Phil. Mag.*, 1911, **22**, 534.
93. VAN ZANDT WILLIAMS. — *Rev. Sc. Instr.*, 1948, **19**, 135.
94. E. B. WILSON et A. J. WELLS. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 319.
95. R. YOSHINAGA et Y. YAMADA. — *Science of Light*, 1952, **2**, 18.

ÉTUDE AU MOYEN D'UNE ÉMULSION SENSIBLE DE LA COMPOSANTE NUCLÉAIRE DU RAYONNEMENT COSMIQUE AU VOISINAGE DE L'ÉQUATEUR (1)

Par TSAI-CHÜ

SOMMAIRE

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris le 22 mars 1955 pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques.

INTRODUCTION

Les primaires du rayonnement cosmique, les protons et les noyaux lourds, en entrant dans l'atmosphère font des collisions nucléaires avec les atomes de l'air et produisent des particules secondaires, essentiellement les mésons π et les nucléons. Ces nucléons secondaires et les mésons π chargés, suffisamment énergiques, peuvent à leur tour produire d'autres particules en processus de cascade nucléaire. Les mésons π chargés produits en haute atmosphère ont une vie extrêmement courte, et se désintègrent en vol en mésons μ. Ceux-ci sont plus stables, ne font pratiquement pas d'interaction nucléaire et peuvent pénétrer jusqu'à une grande profondeur. Les mésons π neutres se désintègrent presque instantanément en deux photons qui se transforment en gerbes photoélectroniques dans l'air. Par conséquent, en basse atmosphère nous avons principalement des mésons μ de grande énergie et leurs secondaires. Les électrons, constituant un quart environ de l'intensité totale, proviennent de la désintégration de mésons μ, sont produits par des chocs de mésons ou appartiennent aux secondaires des gerbes de l'air. Il n'y a que 5 à 10 p. 100 de nucléons, protons, neutrons et particules lourdes ; pour des faibles énergies, il y a plus de neutrons que de protons.

L'étude sur le rayonnement cosmique a été commencée avec les mésons et les électrons. Les expériences sur le processus de cascade photoélectronique sont en accord avec les calculs théoriques approximatifs, tout au moins qualitativement. Au contraire, le mécanisme de la production des mésons et la multiplication par cascade nucléaire dans la matière sont encore incertains et obscurs tant au point de vue expérimental que théorique. L'application des méthodes habituelles, la chambre de Wilson et les compteurs de Geiger-Müller, est difficile pour l'étude des nucléons lents, parce que l'on ne peut pas réduire les matériaux composant ces appareils de manière que la production locale des nucléons secondaires, l'effet de diffusion et l'absorption

soient négligeables. Jusqu'à présent, on ne connaît même pas leur intensité avec certitude.

L'intérêt de l'étude de la composante nucléaire se trouve dans les grands effets relatifs au champ magnétique terrestre et dans les variations avec le temps. Les mêmes variations pour les mésons sont plusieurs fois plus petites, car les nucléons sont beaucoup plus sensibles aux primaires de faible énergie du rayonnement cosmique.

L'émulsion sensible est un appareil idéal pour l'étude de cette composante. On peut réduire la matière au minimum voulu et obtenir tous les renseignements nécessaires sur les intensités, l'énergie et la nature des particules dans une seule expérience. Pour les particules non relativistes, la séparation entre les nucléons et les mésons es parfaite.

Les résultats de ces travaux ont donné : premièrement, une méthode pour calculer la répartition zénithale et l'intensité verticale des particules observées par diverses méthodes de dépouillement ; deuxièmement, la dépendance de la répartition angulaire des nucléons avec l'énergie ; troisièmement, la mise en évidence certaine d'une dissymétrie Est-Ouest et sa variation avec la direction et l'énergie et, quatrièmement, l'intensité verticale absolue, l'effet de latitude et le spectre d'énergie de cette composante. Un calcul avec les intensités obtenues nous permet d'évaluer plus précisément le bilan de l'énergie du rayonnement cosmique ; l'analyse de la répartition angulaire et de la dissymétrie nous permet d'estimer l'angle de diffusion entre un nucléon secondaire et son primaire.

CHAPITRE PREMIER

Considérations générales.

Expositions. — Les plaques étudiées sont du type Ilford G5 400 μ, un pouce sur trois, exposées au voisinage de l'équateur. Les unes ont été exposées pendant 88 jours complets à Costermansville. Congo belge, altitude 1 600 m, latitude géomagnétique 4° S et longitude 29°8′ E, et les autres pendant 52 jours à Tamanrasset, Algérie, altitude 1 405 m, latitude géomagnétique 25°30′ N et longitude 6° E. Toutes les plaques, enfermées dans des boîtes en aluminium de 300 μ d'épaisseur et abritées au-dessous de 0,2 g/cm² de bois, ont été placées ver-

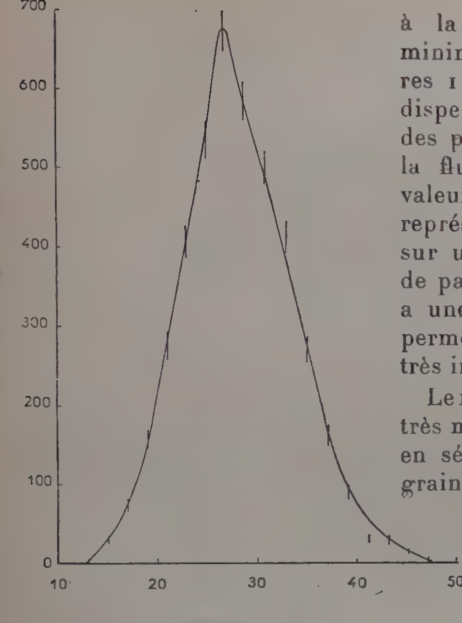
ticalement avec la surface de l'émulsion orientée vers le Nord ou vers le Sud.

Observation. — Nous avons observé les plaques au moyen d'un microscope Stiassnie avec l'objectif 1/10 et les oculaires 4, le champ d'observation a un diamètre de 185 μ. L'orientation d'une trace dans l'espace est définie par les angles α et β : α est l'angle entre la verticale et la projection d'une trace sur le plan de l'émulsion ; β celui entre la trace et cette projection. L'angle α peut être mesuré à un dixième de degré près grâce à un goniomètre de précision, muni d'un vernier et fixé sur l'un des deux oculaires. L'angle β est calculé par la différence de cote sur une section de 100 μ de la trace avec un coefficient d'affaissement égal à 2,5, déduit du rapport des deux épaisseurs de l'émulsion avant et après le développement. Pour chaque exposition, 2 plaques bien séparées l'une de l'autre, les émulsions orientées en sens inverse, ont été dépouillées.

Particules rapides. — Pour connaître la valeur « plateau » de granulation des particules relativistes, pour estimer la proportion entre les particules lentes et relativistes et pour décider la limite inférieure de granulation des particules lentes à mesurer, nous avons commencé par dépouiller toutes les traces apparues dans un champ de microscope. Ayant fixé d'abord le champ à observer par le choix d'un repère quelconque sur la surface de l'émulsion, les particules rapides qui ont une granulation inférieure à 1,5 fois le « plateau » sont déterminées par les angles α et β et le nombre de grains est compté sur 100 et 50 μ. Il y a 75 champs isolés, dépouillés complètement sur les plaques de Tamanrasset et 10 champs sur celles de Costermansville. Ces champs isolés, séparés par des distances variées de quelques millimètres jusqu'à 1 cm, sont répartis uniformément dans les plaques.

Nous avons pris 4 248 particules rapides dans 75 champs dans un volume total d'émulsion de $8,05 \times 10^{-4}$ cm³ à Tamanrasset et 778 particules dans 10 champs de $1,07 \times 10^{-4}$ cm³ à Costermansville. Les particules lentes qui ont une granulation plus grande que celle des rapides, sont en nombre de 4 301 dans $4,31 \times 10^{-2}$ cm³ à Tamanrasset, et 2 851 dans $1,44 \times 10^{-2}$ cm³ à Costermansville. Il y a donc, $1,9 \pm 0,1$ p. 100 de particules lentes à Tamanrasset ; $2,7 \pm 0,1$ p. 100 à Costermansville. Apparemment la proportion des particules lentes est plus élevée à l'équateur parce que nous avons pris plus de particules lentes de plus grande énergie dans les plaques de l'équateur.

Nous avons remarqué (26) que 95 p. 100 ou même plus des particules rapides doivent avoir, à 10 p. 100 près, une granulation égale



à la valeur « plateau » du minimum d'ionisation. Les figures 1 (a), 1 (b) nous montrent la dispersion de la densité de grains des particules relativistes due à la fluctuation autour de cette valeur. Surtout, la courbe 1 (a) représentant les résultats basés sur une longueur de 42, 48 cm de particules rapides observées, a une bonne précision et nous permet de tirer des conclusions très intéressantes :

Le maximum de cette courbe est très marqué entre 26 à 28 grains ; en séparant en intervalles d'un grain nous pouvons déterminer 27.5 grains par 100 μ comme la valeur « plateau » du minimum d'ionisation de ces plaques, avec une précision de 0,5 grain. La courbe 1 (b) de Costermansville a la même caractéristique ; la valeur « plateau » est probablement inférieure, mais de l'ordre de celle de Tamanrasset à un ou deux grains près.

En supposant que toutes les particules observées dans la figure 1 (a) sont des particules relativistes, on n'a donc qu'une probabilité de 1,8 p. 100 pour trouver une particule relativiste ayant une granulation supérieure

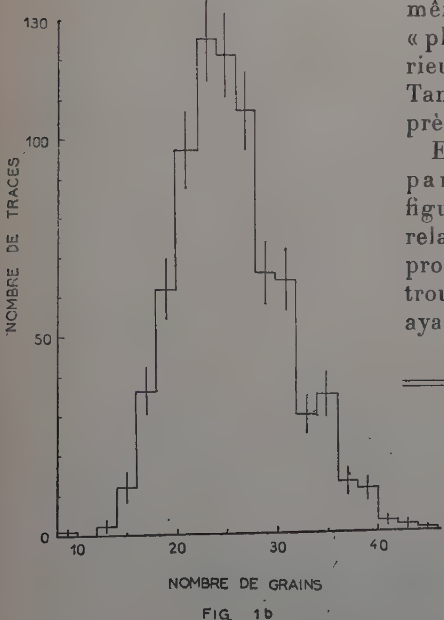


Fig. 1a. — Fluctuation de la densité de grains des particules relativistes à Tamanrasset.

Fig. 1b. — Fluctuation de la densité de grains des particules relativistes à Costermansville.

à 40 grains par 100 μ. Une particule qui a une granulation plus grande que 1,5 fois la valeur « plateau » sur plus de deux sections

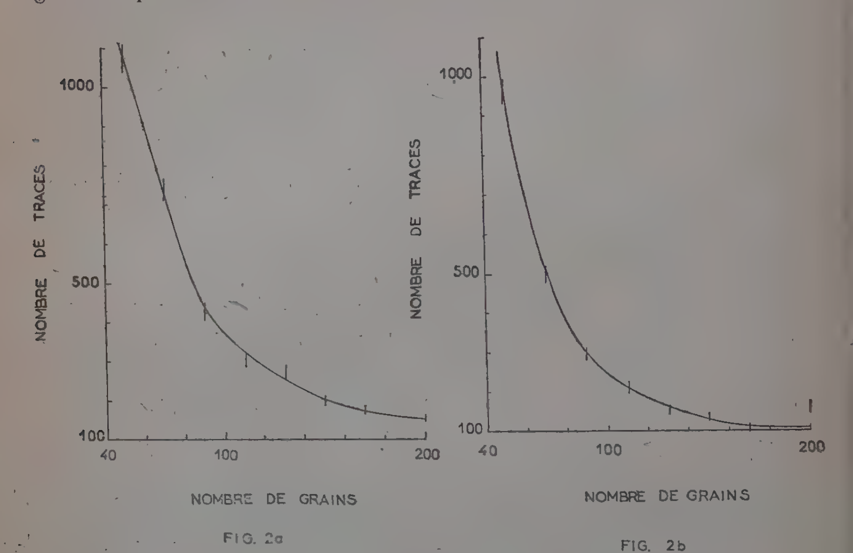


Fig. 2*a*. — Distribution des particules non relativistes dans les différents intervalles de grains à Tamanrasset.

Fig. 2*b*. — Distribution des particules non relativistes dans les différents intervalles de grains à Costermansville.

Fig. 3. — Distribution de la densité de grains : expérimentale (3*a*) et théorique (3*b*).

de 100 μ choisies par hasard est une particule non relativiste certaine.

La courbe (fig. 3 (*a*)) indique les résultats expérimentaux pour la probabilité $p(m)$ (tableau I) d'une trace ayant une densité de grains m ; les points sont inférieurs à ceux donnés par une distribution de Poisson (fig. 3 (*b*)) du côté des faibles densités et inversement du côté

TABLEAU I

m	$p(m)$ théo.	n	$p(m)$ exp.	Erreur statis.
13	$0{,}94 \times 10^{-4}$	2	$0{,}24 \times 10^{-4}$	$\pm 0{,}16 \times 10^{-4}$
15	3,39	28	3,30	0,63
17	9,42	73	8,60	1,0
19	20,8	157	18,5	1,5
21	37,5	274	32,2	2,0
23	56,0	407	48,0	2,4
25	70,5	535	63,0	2,7
27	76,1	673	79,3	3,1
29	70,8	585	68,9	2,8
31	57,8	501	59,0	2,6
33	41,3	413	48,3	2,4
35	26,3	271	31,9	1,9
37	15,0	163	19,2	1,5
39	7,62	89	10,5	1,1
41	3,48	31	3,65	0,65
43	1,51	29	3,41	0,63
45	0,57	14	1,65	0,44
47	0,19	3	0,35	0,20

$p(m)$ théo. $= \dfrac{e^{-27,5} \times 27,5^m}{m\,!}$.
n = nombre de traces ayant une densité entre $m - 1$ et $m + 1$.
$p(m)$ exp. $= n/2 \times$ nombre total de traces.

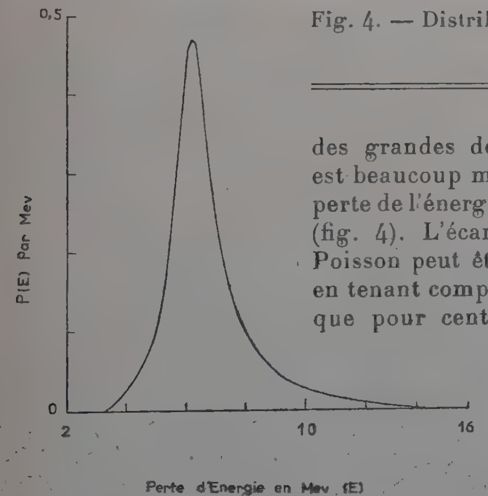


Fig. 4. — Distribution de la perte d'énergie.

des grandes densités. Cette dissymétrie est beaucoup moins accentuée (26) que la perte de l'énergie calculée par Landau (18) (fig. 4). L'écart avec la distribution de Poisson peut être diminué plus ou moins en tenant compte de la présence de quelque pour cent de particules lentes qui peuvent être soustraites plus tard d'après le spectre des particules lentes.

Particules lentes. — L'étude de la fluctuation de la granulation des particules relativistes montre que les particules ayant plus de 40 grains sur 100 μ ont une très grande probabilité de ne pas être relativistes.

Les particules lentes repérées dans un champ de microscope ont été suivies de leur entrée dans l'émulsion jusqu'à leur sortie. Nous avons compté les grains en sections de 100 μ : au milieu de l'émulsion, près de l'air et près du verre, et mesuré en même temps leur orientation dans l'espace par les angles α et β. Ces mesures sont répétées tous les 500 ou 1 000 μ sur les traces suffisamment longues. Le dépouillement se fait en bandes parallèles au grand axe de la plaque. La première bande est située à 3 mm du bord supérieur de la plaque. Les autres bandes se trouvent respectivement à 250 ; 1 000 ; 3 000 ; 5 000 et 7000 μ de la première bande dans une des plaques exposées à Tamanrasset. La séparation entre deux bandes successives est uniquement 2 000 μ dans les autres plaques. A Tamanrasset, nous avons dépouillé six bandes dans la première plaque et trois dans la deuxième ; leur total constitue une bande de 58,32 cm de longueur. A Costermansville, nous avons dépouillé deux bandes dans la première plaque, une dans la deuxième, soit une longueur totale de 19,5 cm. Les particules observées dans la bande supérieure peuvent réapparaître dans la bande suivante, le tableau II nous montre le pourcentage

TABLEAU II

Distance entre deux bandes en microns	Tamanrasset			Costermansville
	250	750	2 000	2 000
P. 100 des traces déjà prises .	49,9 ± 4,5	25,5 ± 2,9	9,6 ± 0,4 (1)	11,2 ± 1,2

(1) Moyenne de 5 valeurs.

expérimental des traces déjà prises en fonction de la distance entre les deux bandes. Il y a 3331 particules non relativistes et indépendantes mesurées à Tamanrasset et 2 747 particules à Costermansville. Les courbes 2(*a*) et 2 (*b*) montrent les distributions de ces particules dans les différents intervalles de grains.

Les traces qui ont une longueur supérieure à 20 000 μ sont choisies pour étudier la fluctuation de granulation des particules lentes. Les granulations de ces particules comme celle des particules relativistes se groupent autour d'une valeur moyenne. La figure 5 montre les résultats de mesure sur la trace numéro 322 qui a une densité moyenne de 55,08 ± 0,31 et une longueur de 31 700 μ dans l'émulsion. La densité de chaque section corrigée de l'inclinaison, est la valeur moyenne

de plusieurs comptages ; les grains sont estimés suivant leur forme et leur dimension. L'écart moyen absolu d'une mesure est 5,47 d'après l'expérience, il est de 25 p. 100 inférieur à la valeur théorique, $\sqrt{55,08}$, donnée par une distribution de Poisson. Les écarts expérimentaux pour les autres traces (tableau III) sont toujours inférieurs, d'environ 80 p. 100 à la valeur théorique [1]. Le développement, n'agissant que sur les images latentes supérieures à un certain seuil, régularise la fluctuation des grains visibles. Pour les particules qui ont une densité plus grande, l'écart peut être encore plus petit que la valeur prévue. Pour une très grande densité, la saturation de l'émulsion pourrait produire un effet identique. Des conclusions (12) (29) (20) similaires ont été obtenues et signalées par d'autres auteurs.

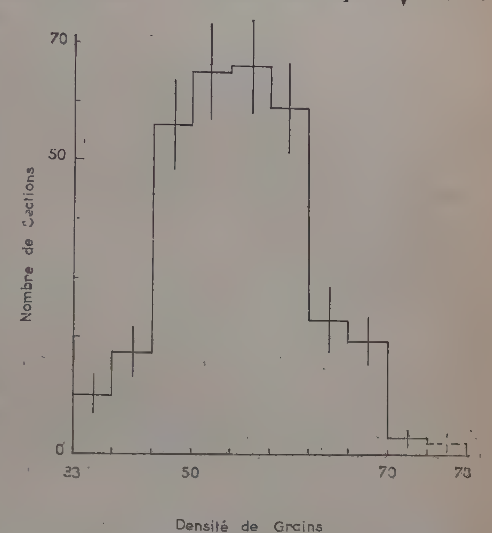


Fig. 5. — Fluctuation de la densité de grains d'une particule non relativiste.

Pour étudier leurs propriétés vis-à-vis de l'énergie il convient donc de grouper les particules observées suivant la densité de grains. Les particules lentes sont classées en intervalles de 20 grains, en commençant par les traces qui présentent 1,5 fois le minimum d'ionisation, jusqu'aux traces noires. Parce que l'on ne peut compter que trois à

TABLEAU III

Numéro de trace	2 260	266	322	2 790	966
Longueur (microns)	22 000	24 300	31 700	23 200	21 500
Densité (N)	39,48 ± 0,42	43,49 ± 0,37	55,08 ± 0,31	59,64 ± 0,41	64,94 ± 0,42
Ecart théo. $(N)^{\frac{1}{2}}$	6,28	6,59	7,42	7,72	8,05
Ecart exp.	5,12	5,76	5,47	6,09	6,21
Rapport	0,82	0,87	0,74	0,79	0,77

[1] L'écart expérimental en déviation standard est en accord avec l'écart théorique.

quatre sections sur les traces relativement courtes, la précision est de l'ordre de quelques grains. Considérant un intervalle de 60 à 80 grains par 100 μ, quatre mesures sur une trace de 70 grains par 100 μ donnent 70 ± 2,1, ou 70 ± 1,7 si l'on tient compte de la fluctuation de granulation. Pour les particules ayant une densité de 61,7 à 78,3 grains, 83 p. 100 environ sont bien placées dans cet intervalle; 17 p. 100 des particules ayant une densité de 60 à 61,7 et 78,3 à 80 restent incertaines. Un dixième dans ces 17 p. 100 (tableau II) a une longueur supérieure à 2 000 μ, on peut faire plus de mesures et on a une meilleure précision. Pour un nombre de particules assez élevé, on peut espérer une probabilité de 50 p. 100 d'avoir la particule bien placée dans cet intervalle. Par conséquent, il y a 92,5 p. 100 des particules placées dans leur propre bande d'énergie par cette méthode. Les particules moins ionisantes sont encore moins influencées par les imprécisions de mesure pour un même intervalle de grains et la diminution de fluctuation de granulation sur les particules plus ionisantes augmente la précision. La concordance des résultats sur les variations (45) (46) de répartition de l'intensité angulaire avec l'énergie et sur les spectres d'énergie (27) (47) justifie ces arguments.

Les particules de très faible énergie ou de longue trajectoire nous permettent de discriminer un méson d'un nucléon par la granulation et la diffusion multiple. Les particules suspectées d'être les mésons sont entièrement mesurées tout au long de leur trajectoire. Nous avons identifié 18 mésons sur 507 nucléons, soit 3,6 ± 0,8 p. 100, à Tamanrasset et 28 mésons sur 525 nucléons, soit 5,3 ± 1,0 p. 100 à Costermansville. Les nucléons sont principalement des protons ; il y une faible proportions de deutérons, de tritons, de particules α, etc. L'existence de ces particules a été signalée pour les traces isolées de très faible énergie (38). A 3 200 m, le nombre de deutérons de 200 à 310 Mev est 9 ± 2 p. 100 (19) du nombre de protons de 150 à 230 Mev. La proportion des particules plus lourdes que les protons, pour une exposition sans absorbant et pour une bande d'énergie moyenne, est probablement encore inférieure.

Nous avons (48) étudié les différentes catégories de particules observées dans les plaques. Les particules éliminées sont dues aux branches secondaires des étoiles produites dans l'émulsion. Il y a 39 branches sur 3 331 particules à Tamanrasset et 54 branches sur 2 747 particules à Costermansville. Il est certain que les nucléons isolés, qui sont au moins 100 fois plus fréquents dans l'émulsion, ne peuvent pas provenir des étoiles produites localement. L'augmentation de la proportion des branches d'étoiles (tableau IV (*ii*)) entre Costermansville et Tamanrasset peut signifier que les étoiles de grande énergie avec multiples branches présentent un effet de latitude plus faible que celui des nucléons isolés et probablement augmentent plus vite avec l'altitude. Les proportions des particules finissantes (*i*)

parmi lesquelles il y a 10 p. 100 de mésons, sont les mêmes. Les proportions des particules remontantes et celles des particules produites ou absorbées par un noyau de l'émulsion sont voisines, mais pourraient être supérieures à Costermansville. Les particules produites dans l'émulsion sont quatre fois plus fréquentes que celles qui sont absorbées. Si la probabilité est égale pour un échange de charge entre un neutron et un proton par l'intermédiaire d'un noyau de l'émulsion, on en déduit approximativement un rapport 4 des intensités entre les neutrons et les protons du rayonnement cosmique (5) (32).

Tableau IV

	Total	(*i*) p. 100 p. finis.	(*ii*) p. 100 branches	(*iii*) p. 100 p. remont.	(*iv*) p. 100 p. ab. et pr.
Costermansville . . .	2 747	3,2 ± 0,3	2,0 ± 0,3	1,4 ± 0,2	1,0 ± 0,2
Tamanrasset . . .	3 331	3,3 ± 0,3	1,2 ± 0,2	1,1 ± 0,2	0,7 ± 0,1

CHAPITRE II

Répartition zénithale de l'intensité angulaire.

Répartition zénithale de l'intensité totale. — La répartition de l'intensité du rayonnement cosmique autour du zénith peut être déduite d'une répartition en angle α ou β déterminée au moyen d'une émulsion sensible. La méthode de calcul dépend de la manière dont on dépouille la plaque. Nous avons dépouillé les plaques en mesurant toutes les particules apparues dans un champ circulaire. La plupart de ces particules sont relativistes de très grande énergie, principalement les mésons μ et une partie des électrons, qui ont une faible probabilité d'interaction et de diffusion dans l'émulsion et conservent pratiquement leur direction originale dans le champ. La direction des particules non relativistes, quelques

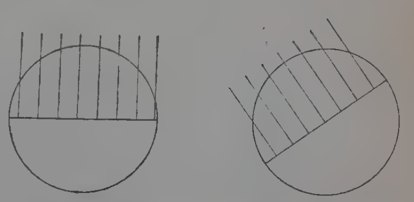


Fig. 6. — Orientation des particules cosmiques venant de différentes directions α par rapport aux surfaces dans un champ de microscope.

p. 100 de nucléons, est déterminée près de leur entrée dans la plaque. Si l'on considère une section quelconque d'un champ isolé et circulaire, les particules cosmiques venant de n'importe quelle direction α (fig. 6) ont une orientation tout à fait identique par rapport à la surface qui les reçoit. Par conséquent, la répartition en angle α est parfaitement équivalente à celle en angle zénithal. Au contraire, la répartition en angle β n'est pas la même.

Tableau V. — *Répartition en α de l'intensité totale à Tamanrasset.*

Intervalle d'angle α en degrés	0°-15°	15°-30°	30°-45°	45°-60°	60°-75°	75°-90°
Nombre de particules (N)	1 479	1 166	804	512	235	144
Erreurs statistiques	± 38,4	± 35,2	± 28,4	± 22,7	± 15,4	± 12
$\log_{10}$ N/1 479	0,000	— 0,103	— 0,265	— 0,461	— 0,799	— 1,012
$\log_{10}$ err. pos.	+ 0,011	+ 0,013	+ 0,015	+ 0,019	+ 0,028	+ 0,035
$\log_{10}$ err. nég.	— 0,011	— 0,013	— 0,016	— 0,020	— 0,029	— 0,038
— $\log_{10}$ cos α	0,0076	0,0383	0,1065	0,2257	0,4440	0,8843

Les tableaux V et VI indiquent les répartitions de l'intensité totale par intervalle d'angle α. A Tamanrasset, il y a 4 340 particules en 75 champs isolés, parmi lesquelles 92 particules, soit 2,1 ± 0,2 p. 100, sont des protons non relativistes ; à Costermansville 801 particules en 10 champs isolés, parmi lesquelles 23 particules, soit 2,9 ± 0,6 p. 100, sont des protons non relativistes. L'angle α est

Tableau VI. — *Répartition en α de l'intensité totale à Costermansville.*

Intervalle d'angle α en degrés	0°-15°	15°-30°	30°-45°	45°-60°	60°-75°	75°-90°
Nombre de particules (N)	300	219	137	94	37	14
Erreurs statistiques	± 17,3	± 14,8	± 11,7	± 9,7	± 6,1	± 3,8
$\log_{10}$ N/300	0,000	— 0,137	— 0,340	— 0,504	— 0,909	— 1,33
$\log_{10}$ err. pos	+ 0,025	+ 0,028	+ 0,036	+ 0,044	+ 0,065	+ 0,10
$\log_{10}$ err. nég	— 0,026	— 0,030	— 0,039	— 0,047	— 0,078	— 0,14
— $\log_{10}$ cos α	0,0076	0,0383	0,1065	0,2257	0,4440	0,8843

mesuré à partir de la verticale et le nombre de particules dans chaque intervalle est la somme des particules venant du côté de l'Est

et du côté de l'Ouest. Etant donné que l'intensité (I) ou simplement le nombre de particules (N) dans une direction moyenne α peut se représenter par la relation

$$(1) \qquad I = I_0 \cos^\lambda \alpha \qquad \text{ou} \qquad N = N_0 \cos^\lambda \alpha$$

I_0 ou N_0 est l'intensité ou le nombre de particules quand α est égal à 0°; l'exposant λ dépend de la nature et de l'énergie des particules et aussi de l'altitude où l'on fait l'observation. La relation (I) exprimée en logarithme est une droite :

$$(2) \qquad \log_{10} (N/N_0) = \log_{10} (I/I_0) = \lambda \log_{10} \cos \alpha$$

la pente de cette droite donne la valeur λ. Nous avons pris, dans les tableaux V et VI, le logarithme du nombre de particules dans chaque intervalle divisé par le nombre pour l'angle α compris entre 0° et 15°, pour que tous les résultats soient normalisés et comparables pour les différentes expériences. L'observation au moyen de l'émulsion ne donne pas un nombre de particules concentrées dans une direction bien définie, mais distribuées dans tous les angles d'un intervalle. Le nombre de particules observées, par exemple, pour l'angle α compris entre 15° et 30°, représente le nombre moyen de particules distribuées suivant leur importance dans cet intervalle. Puisque la relation (2) en logarithme est une équation linéaire, nous avons intérêt à prendre la moyenne entre le logarithme du cosinus 15° et celui du cosinus 30° comme l'abscisse de cet intervalle. Pour avoir une grande précision, il est préférable de subdiviser le nombre de particules en petits intervalles et de prendre le nombre moyen logarithmique comme l'ordonnée de cet intervalle. Pour l'angle α compris entre 75° et 90°, on est obligé d'utiliser le cosinus de l'angle moyen arithmétique (82°5). Les points expérimentaux s'alignent assez bien sur une droite (fig. 7 et 8) avec $\lambda = 2{,}04 \pm 0{,}25$ pour Tamanrasset et $2{,}38 \pm 0{,}44$ pour Costermansville. Les erreurs sont déduites d'après les écarts moyens entre les différentes valeurs λ calculées pour les cinq premières intervalles. Ces valeurs λ sont en bon accord avec celle (28) obtenue avant à Tamanrasset et aussi avec celle déterminée par des expériences (9) faites au moyen des compteurs de Geiger-Müller sur des mésons énergiques. Parce qu'il y a 75 p. 100 environ des mésons dans le rayonnement cosmique à basse altitude, son exposant seul est dominant vis-à-vis des autres, ceux des électrons et des nucléons. Les points aberrants (9) pour des grands angles ($> 70°$) existent toujours dans les expériences faites au moyen des plaques (fig. 7 et 8) ou des compteurs; cela provient soit de la diffusion des particules dans la matière soit d'une production locale isotrope : des mésons, des électrons ou des branches d'étoiles.

La répartition en angle β est différente de celle en angle zénithal,

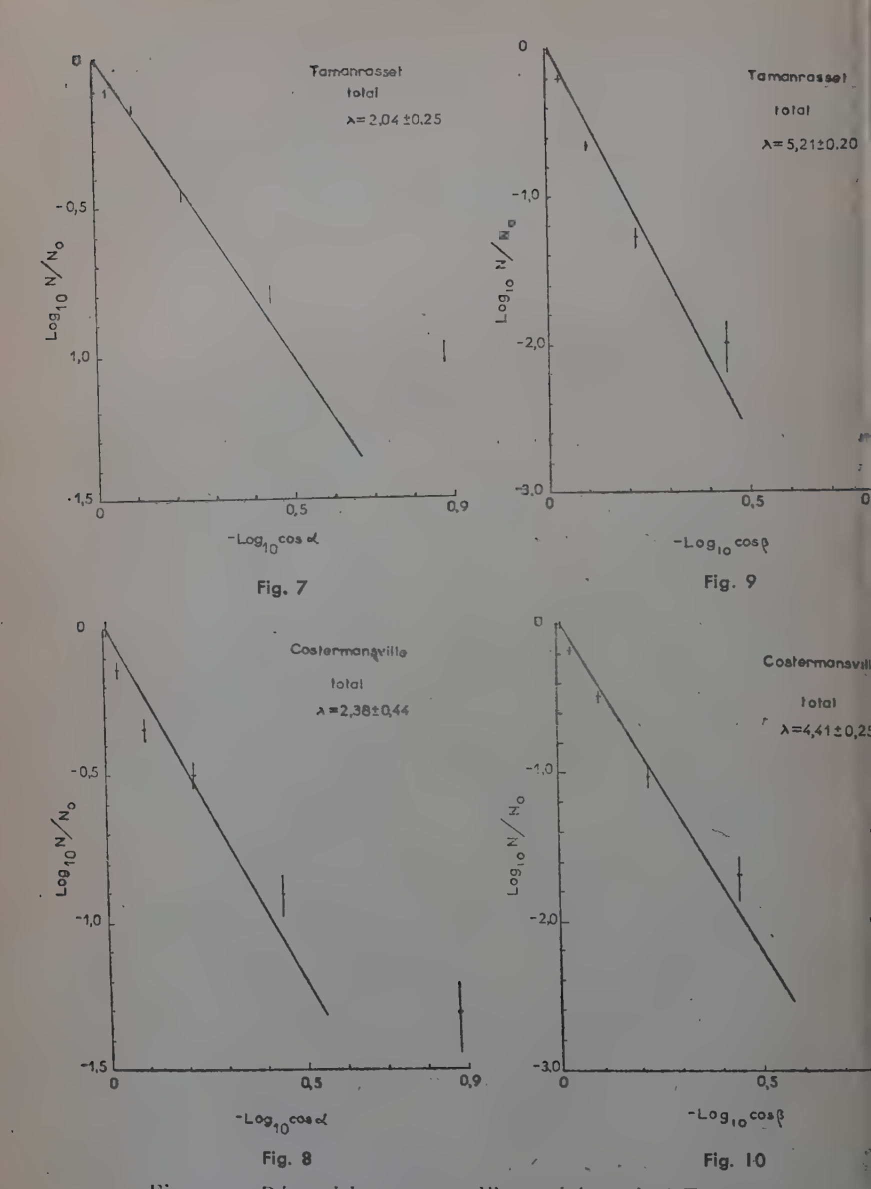


Fig. 7. — Répartition en α de l'intensité totale à Tamanrasset.
Fig. 8. — Répartition en α de l'intensité totale à Costermansville.
Fig. 9. — Répartition en β de l'intensité totale à Tamanrasset.
Fig. 10. — Répartition en β de l'intensité totale à Costermansville.

parce que les particules ayant un angle β plus petit ont une probabilité plus grande d'être enregistrées dans les plaques. De plus, les particules au minimum d'ionisation sont mieux observables quand elles sont moins inclinées. La répartition en fonction de l'angle β pour les particules ayant un angle α inférieur à 15° observées à Tamanrasset peut se représenter par une relation semblable à celle en angle α, mais avec une valeur de 5,21 ± 0,20 pour λ (fig. 9); et la même répartition pour toutes les particules observées à Costermansville a une valeur de 4,41 ± 0,25 (fig. 10). Ces valeurs λ peuvent être diminuées d'une unité environ (¹) en tenant compte de la différence de probabilité d'enregistrement à cause de l'angle β; donc l'écart des valeurs λ avec 3 doit être attribué aux erreurs d'observation.

Méthode pour calculer la répartition zénithale. — Les nucléons apparaissent plus rares dans les plaques; le dépouillement se fait en général soit dans le volume soit sur la surface d'une bande. Pour un dépouillement en volume on repère dans tout le volume de l'émulsion des traces ayant une granulation supérieure à une certaine limite fixée à l'avance; tandis que pour un dépouillement en surface on ne repère que des traces qui traversent la plaque près du verre ou de l'air, de préférence près du verre. Il est plus rapide de dépouiller la plaque en surface et il n'y a guère de possibilité que l'on reprenne la même trace dans deux bandes jointives. Mais le nombre de particules repérées superficiellement varie très rapidement avec l'inclinaison de la plaque. Et les particules ayant une direction à peu près parallèle au plan de la plaque ont une probabilité très faible de la traverser; la plupart des particules font un angle assez grand avec la plaque et ont une trajectoire assez courte. Donc il y a intérêt à dépouiller la

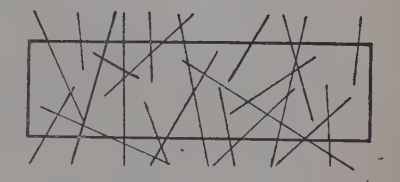


Fig. 11a

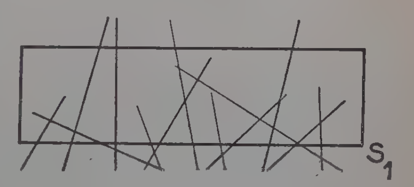


Fig. 11b

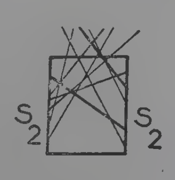


Fig. 11c

Fig. 11. — *a*, Particules cosmiques dans un volume de l'émulsion; *b*, Particules traversant la surface horizontale S_1; *c*, Particules traversant les surfaces verticales $2S_2$.

(¹) Voir paragraphe 3 du même chapitre.

plaque en volume pour que l'on puisse avoir une grande proportion de traces réparties dans le plan de la plaque qui jouent un rôle important dans l'étude de l'intensité verticale, la dissymétrie, etc.

L'ensemble des particules trouvées dans un volume de l'émulsion (fig. 11 *a*) peut être classé en deux catégories ; celles qui traversent la surface horizontale (S_1) de la bande (fig. 11 (*b*)) et celles qui traversent l'une des deux surfaces verticales (S_2), la surface près de l'air ou la surface près du verre (fig. 11 (*c*)). Supposant que $j(\theta) = j(0) \cos^\lambda \theta$ est l'intensité en direction de l'angle zénithal θ ; d^2n le nombre de particules sur les surfaces S_1 et $2S_2$ pour un angle solide $\cos \beta d\beta d\alpha$, nous obtenons (45) :

$$(1)\quad \begin{cases} d^2n = j(\theta) \cos \beta d\beta d\alpha S_1 \cos \theta + j(\theta) \cos \beta d\beta d\alpha 2S_2 \sin \beta \\ \qquad\qquad \text{avec } \cos \theta = \cos \alpha \cos \beta. \end{cases}$$

En intégrant sur l'angle β,

$$(2)\qquad dn = A \cos^\lambda \alpha (B \cos \alpha + 1) d\alpha,$$

ou

$$(3)\qquad \frac{dn}{B \cos \alpha + 1} = A \cos^\lambda \alpha d\alpha.$$

Les limites d'intégration de l'angle β s'étendent de 0 jusqu'à $\pi/2$ sur chaque surface S_2 (fig. 11 (*c*)) et nous avons :

$$A = 2j(0) S_2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^{\lambda+1} \beta \sin \beta d\beta \qquad \text{et} \qquad B = \frac{S_1 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^{\lambda+2} \beta d\beta}{S_2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^{\lambda+1} \beta \sin \beta d\beta}$$

A et B sont des constantes qui dépendent du paramètre λ et peuvent être calculées. Une relation similaire à (3), mais en angle β, est obtenue par une intégration sur l'angle α. Lors de l'observation sur une seule surface verticale (S_2), la constante B devient nulle, la relation (3) se simplifie en :

$$(4)\qquad dn = A \cos^\lambda \alpha d\alpha,$$

la constante A reste la même. Pourtant l'intégration en A n'est effectuée que sur une surface, mais l'angle β s'étend de $-\pi/2$ jusqu'à $\pi/2$. Les deux côtés de S_2 reçoivent les particules soit venant de l'air soit venant du verre.

Les relations (3) et (4) nous permettent de calculer la répartition zénithale (θ). Dans un dépouillement sur une surface verticale, la répartition en α (4) est identique à celles en (θ). Les traces ont été

repérées en surface dans des plaques exposées au Mont Ventoux et au Kebnekaise. Les exposants (25) λ des répartitions en α ont respectivement les valeurs 1,43 ± 0,85 et 1,41 ± 0,35. Ces valeurs sont comparables à 1,66 ± 0,33 (2) pour la répartition en θ des nucléons de moyenne énergie. Par contre, dans un dépouillement en volume, le nombre de particules (*dn*) d'une répartition en α doit être divisé par un facteur B cos α + 1 (3) pour obtenir l'exposant λ de la répartition en θ. Cette correction provient uniquement des traces qui traversent la surface horizontale ; la surface efficace est diminuée par un facteur cos α pour les particules faisant un angle α avec la normale. L'exposant λ de la répartition en θ est, au maximum, de l'ordre d'une unité inférieure à celui de la répartition en α ; la correction exacte dépend de la grandeur de la constante B vis-à-vis de 1, qui est proportionnelle à la valeur de S_1/S_2, soit le rapport entre l'épaisseur de la plaque et le diamètre d'un champ de microscope. Nous avons repéré les nucléons lents en volume dans des plaques exposées à Tamanrasset et à Costermansville, il y a 3 331 particules dans les neuf bandes dépouillées à Tamanrasset et 2 747 particules dans les trois bandes à Costermansville. Les tableaux VII et VIII nous montrent les résultats des répartitions en α. Les nombres de particules sont augmentés par la présence des particules, mises entre parenthèses dans les tableaux VII et VIII, que l'on a observées plus d'une fois. Pour les calculs des répartitions il faut tenir compte de ces particules ; pour l'estimation des erreurs statistiques on ne doit compter que les particules indépendantes. A Tamanrasset, pour des protons ayant l'énergie jusqu'à 270 Mev, nous avons 2,21 ± 0,15 pour la valeur λ de la répartition en α (fig. 12 *a*) ; à Costermansville pour des protons jusqu'à 311 Mev, nous avons 2,20 ± 0,02 pour λ (fig. 13 *a*). En commençant avec un exposant λ déduit d'une répartition en α, on peut

TABLEAU VII. — *Répartition en α de la composante nucléaire à Tamanrasset.*

Intervalle d'angle α en degrés	0°-15°	15°-30°	30°-45°	45°-60°	60°-75°	75°-90°
Nombre de particules (N)	1 255 (206)	1 026 (159)	696 (79)	441 (34)	253 (9)	148 (1)
Erreurs statistiques	± 38,7	± 34,9	± 28,1	± 21,8	± 16,1	± 12,2
Log_{10} N/1 255	0,000	— 0,087	— 0,256	— 0,454	— 0,659	— 0,928
Log_{10} err. pos.	+ 0,013	+ 0,015	+ 0,017	+ 0,021	+ 0,027	+ 0,036
Log_{10} err. nég.	— 0,014	— 0,015	— 0,018	— 0,022	— 0,029	— 0,037
— $\log_{10}\cos\alpha$	0,0076	0,0383	0,1065	0,2257	0,4440	0,8843

TABLEAU VIII. — *Répartition en α de la composante nucléaire à Costermansville.*

Intervalle d'angle α en degrés.	0°-15°	15°-30°	30°-45°	45°-60°	60°-75°	75°-90°
Nombre de particules (N) . .	937 (40)	804 (35)	560 (25)	309 (4)	175	66
Erreurs statistiques	± 31,2	± 28,9	± 24,2	± 17,6	± 13,2	± 8,1
Log_{10} N/937 . .	0,000	— 0,066	— 0,224	— 0,487	— 0,729	— 1,152
Log_{10} err. pos. .	+ 0,014	+ 0,015	+ 0,018	+ 0,024	+ 0,032	+ 0,050
Log_{10} err. nég. .	— 0,015	— 0,016	— 0,019	— 0,026	— 0,034	— 0,058
— $\log_{10}$ cos α. .	0,0076	0,0383	0,1065	0,2257	0,4440	0,8843

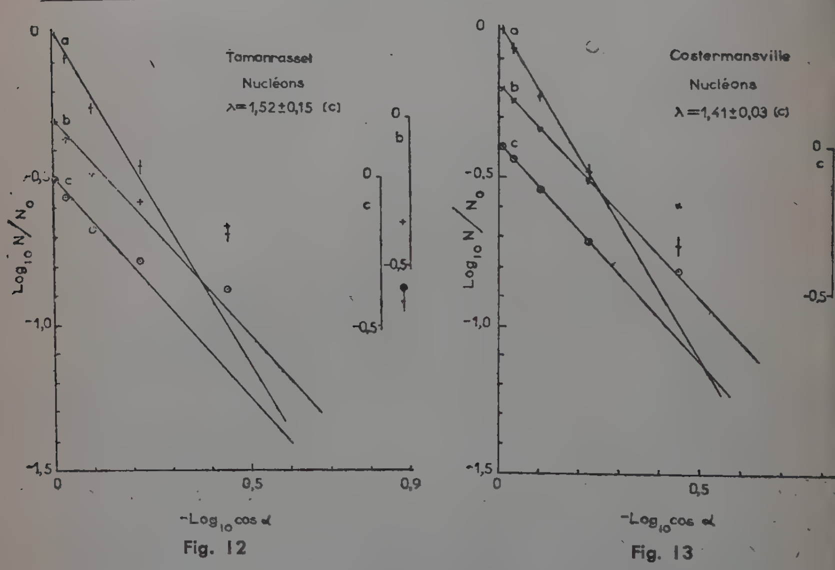


Fig. 12. — Répartition zénithale de la composante nucléaire à Tamanrasset.

Fig. 13. — Répartition zénithale de la composante nucléaire à Costermansville.

calculer, par des approximations successives, l'exposant λ de la répartition en θ au moyen de la formule (3). Nous avons la constante :

$$B = \frac{S_1 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^{\lambda+2} \beta d\beta}{S_2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^{\lambda+1} \beta \sin \beta d\beta} = \frac{400 \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\Gamma\left(\frac{\lambda+3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{\lambda+4}{2}\right)}}{185 \frac{1}{\lambda+2}} = 1{,}916(\lambda+2) \frac{\Gamma\left(\frac{\lambda+3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{\lambda+4}{2}\right)}$$

et B_1 prend la valeur 5,236 en utilisant $\lambda = 2,2$ pour calculer la première approximation. Le nombre de particules de la répartition en α obtenu à Tamanrasset est divisé respectivement par le facteur $B_1 \cos \alpha + 1$ et puis renormalisé (tableau IX, 1re approximation) ; la

Tableau IX. — *Répartition en θ de la composante nucléaire à Tamanrasset.*

1er approximation, $B_1 = 5,236$ pour $\lambda = 2,2$.						
Intervalle d'angle α en degrés . . .	0°-15°	15°-30°	30°-45°	45°-60°	60°-75°	75°-90°
— $\log_{10} \cos \alpha$. . .	0,0076	0,0383	0,1065	0,2257	0,4440	0,8843
Log_{10} N/1 255 . . .	0,000	— 0,087	— 0,256	— 0,454	— 0,695	— 0,928
Log_{10} N/1 255 ($B_1 \cos \alpha + 1$)	1,2114	1,1500	1,0369	2,9318	2,8450	2,8458
Log_{10} N/1 255 ($B_1 \cos \alpha + 1$) Nor. . .	0,000	— 0,061	— 0,175	— 0,280	— 0,366	— 0,367
2e approximation, $B_2 = 4,717$ pour $\lambda_1 = 1,49$.						
Log_{10} N/1 255 ($B_2 \cos \alpha + 1$)	1,2492	1,1873	1,0727	2,9656	2,8741	2,8637
Log_{10} N/1 255 ($B_2 \cos \alpha + 1$) Nor. . . .	0,000	— 0,062	— 0,176	— 0,284	— 0,375	— 0,385
3e approximation, $B_3 = 4,740$ pour $\lambda_2 = 1,52$.						
Log_{10} N/1 255 ($B_3 \cos \alpha + 1$)	1,2474	1,1855	1,0711	2,9639	2,8728	2,8629
Log_{10} N/1 255 ($B_3 \cos \alpha + 1$) Nor. . . .	0,000	— 0,062	— 0,176	— 0,284	— 0,375	— 0,385

courbe 12 *b* représentant ces nombres donne la première valeur approximative $\lambda_1 = 1,49$. Par le même procédé au moyen de λ_1, on obtient $\lambda_2 = 1,52 \pm 0,15$ (fig. 12 *c*, tableau IX, 2e approximation) comme valeur finale de la répartition en θ pour des nucléons lents observés à Tamanrasset. Le tableau X et les figures 13 *b* et *c* donnent $\lambda_2 = 1,41 \pm 0,03$ pour le même exposant à Costermansville. La correction est peu sensible pour les valeurs λ, car la différence entre les nombres corrigés et normalisés de la première approximation et ceux de la deuxième (tableaux XI et X) est déjà inférieure aux erreurs statistiques (tableaux VII et VIII) ; et il n'y a aucune différence entre la deuxième et la troisième approximation. Par conséquent, on peut aboutir très rapidement à la valeur λ finale pour la répartition en θ Les exposants $1,52 \pm 0,15$ et $1,41 \pm 0,03$, sont en bon accord avec ceux du Mont Ventoux et du Kebnekaise. Des points aberrants pour des grands angles existent aussi dans les courbes (fig. 12 et 13) de la composante nucléaire, mais ils apparaissent dans des angles ($> 60°$) plus petits et leur écart avec la valeur théorique est plus grand que pour les courbes de l'intensité totale. Ceci doit être dû au fait que

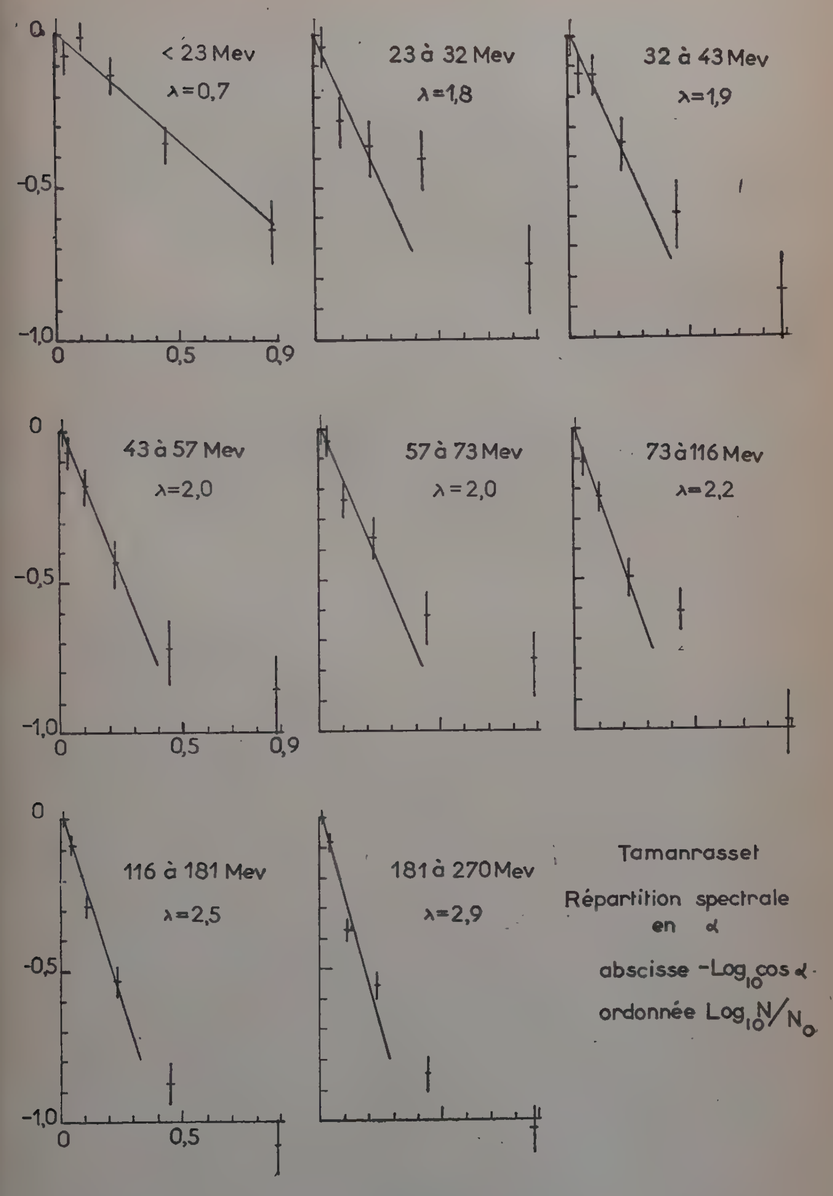
la multiplication locale et la diffusion dans la matière pour des nucléons lents sont plus importantes que pour les mésons et les électrons de grande énergie.

Tableau X. — *Répartition en θ de la composante nucléaire à Costermansville.*

1re approximation, $B_1 = 5,236$ pour $\lambda = 2,2$.						
Intervalle d'angle α en degrés . . .	0°-15°	15°-30°	30°-45°	45°-60°	60°-75°	75°-90°
— $\log_{10}$ cos α . .	0,0076	0,0383	0,1065	0,2257	0,4440	0,8843
Log_{10} N/937 . . .	0,000	— 0,066	— 0,224	— 0,487	— 0,729	— 1,152
Log_{10} N/937 (B_1 cos α + 1)	1,2114	1,1710	1,0687	2,8988	2,8110	2,6218
Log_{10} N/937 (B_1 cos α + 1) Nor. . .	0,000	— 0,040	— 0,143	— 0,313	— 0,400	— 0,590
2e approximation, $B_2 = 4,655$ pour $\lambda_1 = 1,41$.						
Log_{10} N/937 (B_2 cos α + 1)	1,2537	1,2128	1,1092	2,9368	2,8437	2,6418
Log_{10} N/937 (B_2 cos α + 1) Nor. . .	0,000	— 0,041	— 0,145	— 0,317	— 0,410	— 0,612
3e approximation, $B_3 = 4,655$ pour $\lambda_2 = 1,41$.						
Tous les chiffres de la 3e approximation sont identiques à ceux de la 2e.						

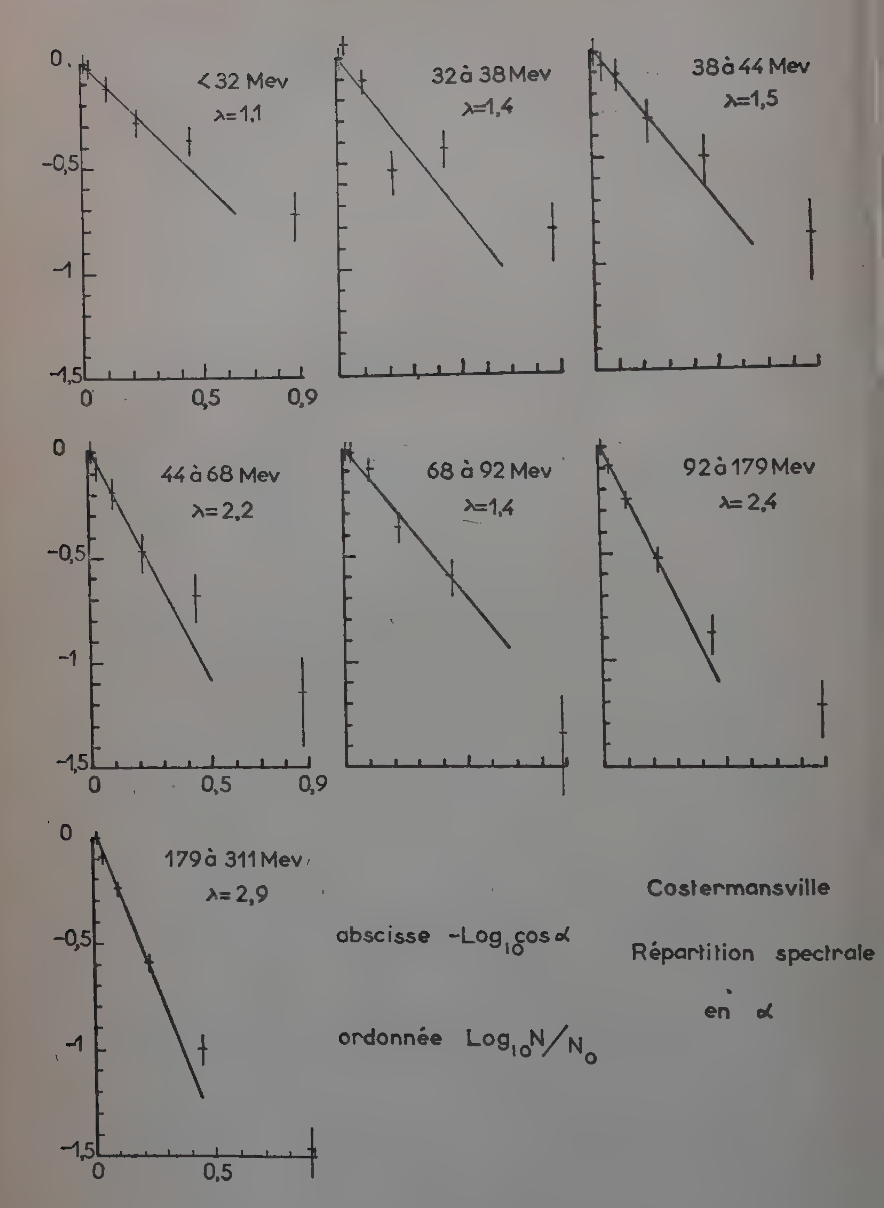
Variation de λ calculé à partir de α et β en fonction de l'énergie. — La variation spectrale de l'exposant λ de cette composante a été obtenue (45) (46) par les calculs détaillés sur les répartitions en α des nucléons dans les différents intervalles d'énergie. L'énergie d'une particule, considérée comme un proton, est étalonnée selon sa granulation moyenne à l'aide d'une courbe de parcours et granulation des mésons μ trouvés dans la même plaque. Les 3819 particules trouvées à Tamanrasset ayant une densité supérieure à 40 grains par 100 μ sont classées en huit bandes d'énergie et les 2851 particules trouvées à Costermansville ayant une densité supérieure à 37,9 grains par 100 μ classées en sept intervalles.

Les figures 14 et 15 qui représentent l'ensemble des résultats des expériences, indiquent une augmentation de l'exposant λ avec l'énergie. La variation est assez régulière dans tous les cas sauf pour une bande d'énergie de 44 à 68 Mev à Costermansville ; la valeur de λ semble être supérieure à celle de la bande d'énergie plus grande et voisine. Mais le nombre de traces est assez limité et les erreurs pour λ sont exprimées par les écarts moyens, une valeur de 1,5 pour cette bande d'énergie est entièrement permise par les erreurs statistiques.



< 23 Mev
λ=0,7
23 à 32 Mev
λ=1,8
32 à 43 Mev
λ=1,9
43 à 57 Mev
λ=2,0
57 à 73 Mev
λ=2,0
73 à 116 Mev
λ=2,2
116 à 181 Mev
λ=2,5
181 à 270 Mev
λ=2,9
0
-0,5
-1,0
0,5
0,9
Tamanrasset
Répartition spectrale en α
abscisse $-\text{Log}_{10} \cos \alpha$
ordonnée $\text{Log}_{10} N/N_0$

Fig. 14.



< 32 Mev
λ=1,1
32 à 38 Mev
λ=1,4
38 à 44 Mev
λ=1,5
44 à 68 Mev
λ=2,2
68 à 92 Mev
λ=1,4
92 à 179 Mev
λ=2,4
179 à 311 Mev
λ=2,9
0
-0,5
-1
-1,5
0
0,5
0,9
abscisse -Log10 cos α
ordonnée Log10 N/N0
Costermansville
Répartition spectrale
en α

Fig. 15.

La probabilité d'observer les traces ayant des angles α différents est semblable, mais elle ne l'est pas dans le cas des traces ayant des angles β différents. La détection des traces relativistes inclinées est influencée par l'observateur. Il est donc nécessaire d'examiner la répartition en β avant de faire d'autres études. Les répartitions en β des nucléons lents donnent respectivement la valeur $1{,}93 \pm 0{,}32$ pour l'exposant λ à Tamanrasset (fig. 16) et $2{,}04 \pm 0{,}25$ à Costermansville (fig. 17). Ceux-ci sont très voisins des exposants pour ces mêmes traces, mais réparties en α.

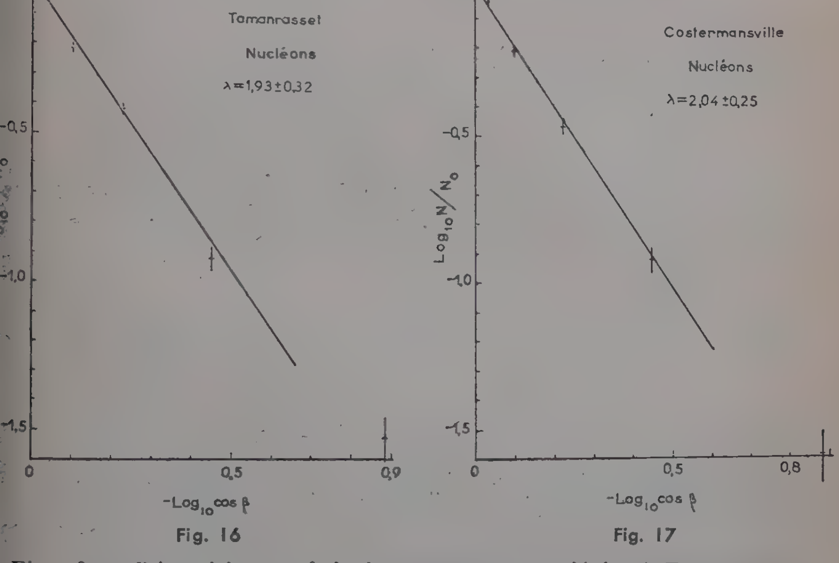


Fig. 16. — Répartition en β de la composante nucléaire à Tamanrasset.

Fig. 17. — Répartition en β de la composante nucléaire à Costermansville.

Pour obtenir la répartition en θ la correction appliquée sur la répartition en α ou en β est de même ordre de grandeur sur des petits angles; mais sur des grands angles ($> 60°$), elle est plus grande pour la répartition en β. L'écart des points aberrants pour des grands angles ($> 60°$) de la répartition en β (fig. 16 et 17) paraît plus petit que celui de la répartition en α.

Nous avons, à Tamanrasset, un nombre de particules assez élevé ce qui nous permet de faire une même analyse sur la répartition spectrale en β. Les protons dans les huit bandes d'énergie sont classés suivant leurs angles β ; les exposants λ de la répartition en β (fig. 18) sont en accord avec ceux de la répartition en α et leur variation est en

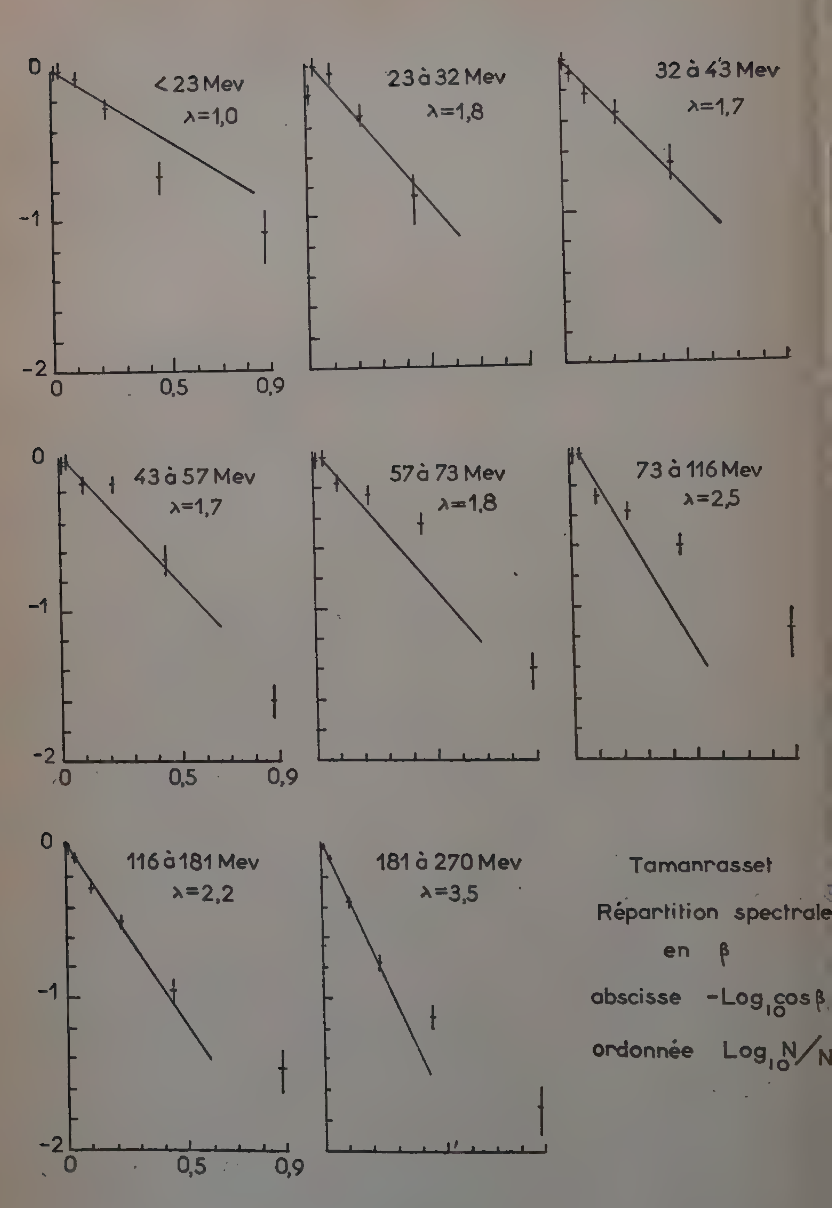

0
-1
-2
0
0,5
0,9
< 23 Mev
λ=1,0
23 à 32 Mev
λ=1,8
32 à 43 Mev
λ=1,7
43 à 57 Mev
λ=1,7
57 à 73 Mev
λ=1,8
73 à 116 Mev
λ=2,5
116 à 181 Mev
λ=2,2
181 à 270 Mev
λ=3,5
Tamanrasset
Répartition spectrale
en β
abscisse -Log10 cos β
ordonnée Log10 N/N

Fig. 18.

synchronisme. Il est évident que l'erreur due aux particules lentes non observables est négligeable dans ces expériences. L'écart des points aberrants pour des grands angles (fig. 18) est toujours plus petit même pour les particules de très faible énergie; le point de 60° à 75° peut être parfois placé sur la courbe. L'erreur de l'exposant λ est, en général, un peu plus grande pour la répartition en β que pour celle en α; cela est dû, peut-être, soit aux expériences (l'imprécision de mesure sur la différence de cote, l'inégalité d'affaissement de la plaque et l'inclinaison probable de la plaque pendant l'exposition) soit à la correction, plus grande et moins uniforme, nécessaire pour obtenir la répartion en θ.

Variation de la répartition angulaire de la composante nucléaire avec l'énergie. — La répartition de l'intensité des différentes composantes du rayonnement cosmique a été étudiée dans la direction de l'angle θ par des expériences des compteurs ou de la chambre de Wilson. Il est intéressant de transformer la répartition spectrale en θ à partir de l'angle α pour la comparer avec d'autres résultats. L'exposant λ de la dernière approximation pour la répartition en θ est donnée dans les tableaux XI et XII et se représente par les figures 19 et 20. Il est à

Tableau XI. — *Répartition spectrale en θ de la composante nucléaire à Tamanrasset.*

E (Mev)	< 23,4	23,4-31,5	31,5-43,2	43,2-57	57-73	73-116	116-181	181-270
λ	0,11	1,14	0,94	1,16	0,99	1,72	1,79	2,15
Erreur	± 0,24	± 0,33	± 0,64	± 0,08	± 0,27	± 0,73	± 0,10	± 0,29

Tableau XII. — *Répartition spectrale en θ de la composante nucléaire à Costermansville.*

E (Mev)	< 31,5	31,5-37,5	37,5-44	44-67,6	67,6-92	92-179	179-311
λ	0,31	0,83	0,70	1,33	0,78	1,67	2,10
Erreur	± 0,07	± 0,51	± 0,17	± 0,13	± 0,16	± 0,12	± 0,15

noter que l'exposant λ augmente de la même façon à Tamanrasset et à Costermansville. Pour les protons ayant une énergie inférieure à 23 Mev à Tamanrasset et 32 Mev à Costermansville la répartition est presque isotrope ; puis λ prend la valeur 1 jusqu'à 100 Mev environ et enfin λ atteint la valeur 2,1 pour des protons les plus énergiques

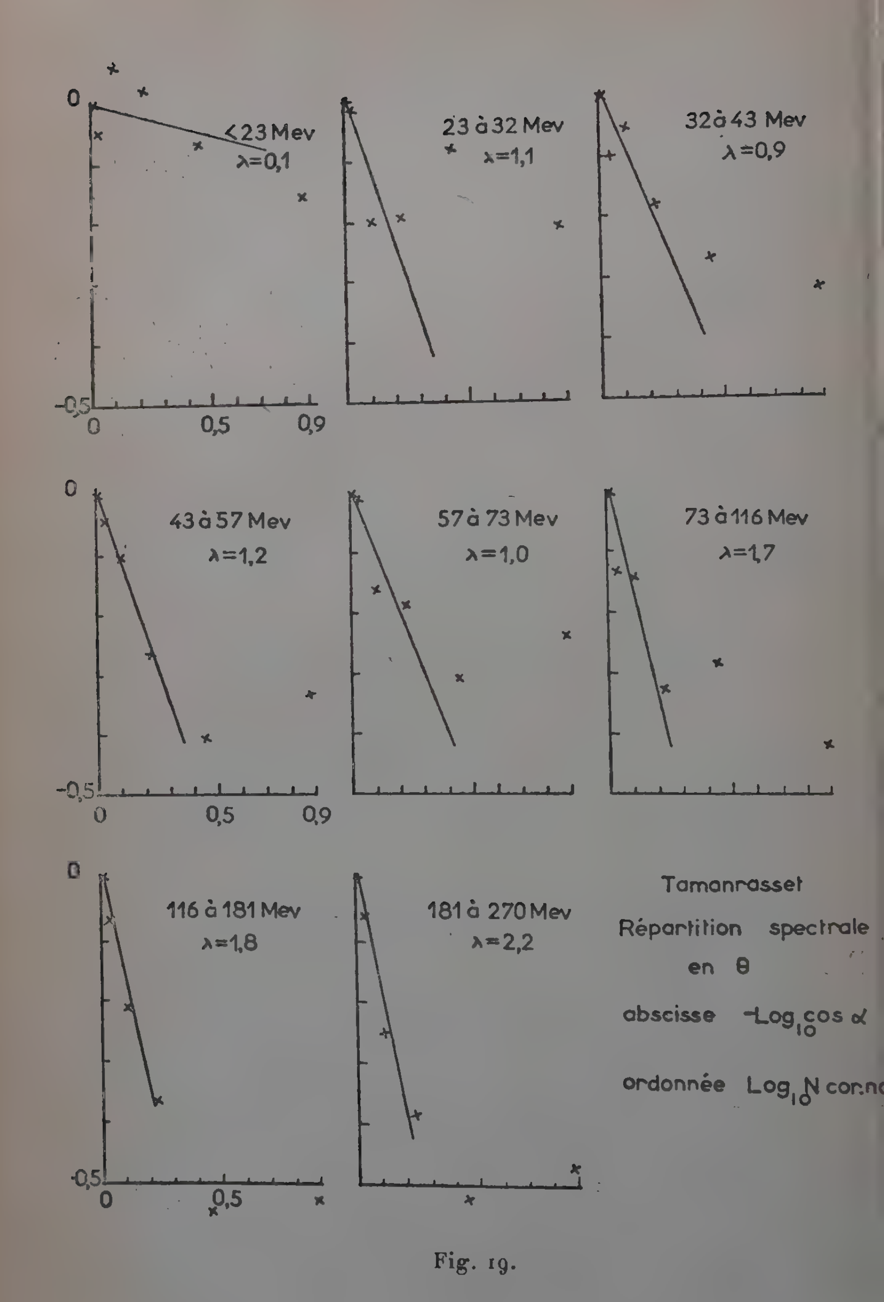

0
<23 Mev
λ=0,1
-0,5
0
0,5
0,9
23 à 32 Mev
λ=1,1
32 à 43 Mev
λ=0,9
0
43 à 57 Mev
λ=1,2
-0,5
0
0,5
0,9
57 à 73 Mev
λ=1,0
73 à 116 Mev
λ=1,7
0
116 à 181 Mev
λ=1,8
-0,5
0
0,5
181 à 270 Mev
λ=2,2
Tamanrasset
Répartition spectrale
en θ
abscisse -Log10 cos α
ordonnée Log10 N corr.

Fig. 19.

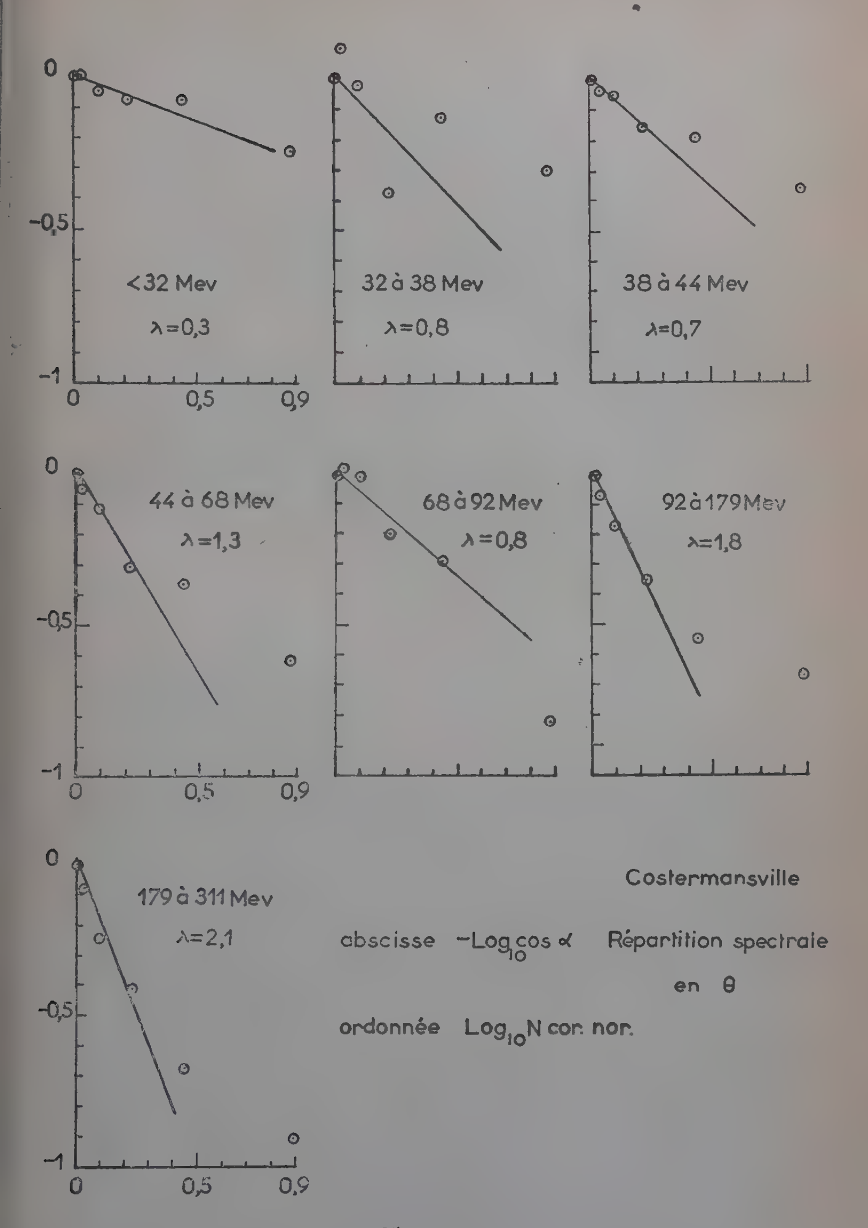

0
-0,5
-1
0
0,5
0,9
<32 Mev
λ=0,3
32 à 38 Mev
λ=0,8
38 à 44 Mev
λ=0,7
44 à 68 Mev
λ=1,3
68 à 92 Mev
λ=0,8
92 à 179 Mev
λ=1,8
179 à 311 Mev
λ=2,1
Costermansville
abscisse -Log10 cos α
Répartition spectrale
en θ
ordonnée Log10 N cor. nor.

Fig. 20.

observés, maximum 270 Mev à Tamanrasset et 300 Mev à Costermansville. A 3,3 km pour des protons de moment 0,4 à 1,0 Bev/c (énergie 82 à 434 Mev), λ a la valeur moyenne (21) 3,2 ; et augmente jusqu'à 7 (52) pour des nucléons de très grande énergie qui peuvent être les primaires des gerbes nucléaires. Les protons moins énergiques qui sont essentiellement les secondaires des étoiles produites plus près de l'appareil, prolongent la pénétration de cascade nucléaire mais aplatissent la répartition. Les protons ayant une énergie inférieure à une trentaine de Mev qui apparaissent plus souvent dans des petites étoiles d'évaporation perdent entièrement leur « mémoire ». Par contre les mésons μ qui dissipent leur énergie par ionisation et parfois disparaissent par désintégration ont un exposant λ d'environ 2. Leur exposant n'augmente (9) que légèrement lorsque l'altitude s'accroît ou l'énergie s'abaisse et va jusqu'à 3 (11) pour des mésons de faible énergie au niveau de la mer. Les valeurs λ trouvées pour des protons semblent peu sensibles à la variation de la latitude et de l'altitude. Il est probable que λ diminue légèrement avec la latitude et l'altitude, de sorte que la multiplication locale est plus importante.

CHAPITRE III

Existence et variation de la dissymétrie Est-Ouest.

Mise en évidence d'une dissymétrie. — En 1931, Rossi (37) a démontré que la théorie de Störmer (43) sur les trajectoires des électrons dans un champ magnétique terrestre révélerait une dissymétrie Est-Ouest des intensités du rayonnement cosmique, s'il y avait une prépondérance des particules primaires d'un signe sur l'autre ; le résultat de son expérience initiale fut négatif. L'année suivante, Johnson et Street (14) ont répété cette expérience avec succès. Un excès de particules venant de l'Ouest a été confirmé plus tard par d'autres expérimentateurs (15) travaillant aux différents points du globe. L'existence d'une dissymétrie peut signifier que la plupart des primaires cosmiques sont des particules chargées positivement. L'absence de la dissymétrie (16) ainsi que la rareté (6) des électrons dans la stratosphère excluent les particules négatives et les électrons parmi les primaires ; on sait maintenant que ces particules sont des protons et, pour 15 p. 100 (33) des noyaux lourds. La dissymétrie observée qui est due principalement aux mésons μ augmente avec l'accroissement de l'altitude et avec la décroissance de la latitude. Le champ magnétique agissant sur les

primaires impose une énergie de coupure pour que la particule primaire possédant cette énergie puisse atteindre la terre. Cette coupure de l'énergie minimum diminue aux grandes latitudes ; à une latitude donnée, elle augmente ou diminue lorsque la particule primaire s'éloigne de la verticale en venant de l'Est ou de l'Ouest. Par conséquent la dissymétrie s'accroît d'abord avec l'inclinaison par rapport à la verticale, mais elle s'abaisse après dans des directions près de l'horizon à cause de l'absorption de l'atmosphère et des particules diffusées ou produites localement. Mesurée sur les mésons, la valeur maximum de la dissymétrie, à l'altitude des montagnes, est d'environ 15 p. 100 à l'équateur et diminue jusqu'à 0,5 p. 100 aux grandes latitudes.

Dans des plaques C_2 et C_3 exposées au voisinage de l'équateur une dissymétrie des traces isolées venant de l'Est et de l'Ouest (3) (23) (24) a été observée. Les résultats préliminaires ont été basés sur un nombre de particules très limité; les valeurs trouvées sont plus ou moins précaires ou même contradictoires (30). Grâce aux émulsions plus sensibles et plus épaisses, nous avons maintenant un nombre de particules suffisamment grand de sorte que cette dissymétrie a une évidence certaine. A Tamanrasset et à Costermansville pour des protons ayant un angle α compris entre 30° et 45° et une énergie supérieure à une vingtaine de Mev, la dissymétrie est deux à trois fois plus grande que celle des mésons μ. Nous avons remarqué (27) que les nucléons secondaires sont plus sensibles à l'arrivée des primaires de faible énergie que les mésons μ. Car la plupart de ceux-ci arrivant en basse altitude proviennent de la désintégration en vol de mésons π ou d'autres particules instables produites dans une collision entre particules primaires et atomes de l'air en haute atmosphère ; la perte minimum d'énergie par ionisation à travers l'atmosphère étant de 2 Bev, il faut au moins un π de 4 Bev environ, puisque plus de la moitié de l'énergie cinétique du méson π est dissipée sous forme de neutrino ; enfin, si plusieurs particules se partagent l'énergie d'un primaire, son énergie doit être assez élevée pour que le méson ait une énergie supérieure à 4 Bev. La dissymétrie des mésons relativistes, observés au sol, se trouve limitée par une énergie minimum élevée des primaires qui leur ont donné naissance ; au contraire, grâce à la présence de neutron-proton en chaîne dans les cascades nucléaires, les protons peuvent provenir de collisions qui n'ont pas subi cette limite. Les traces isolées ne peuvent être uniquement des branches d'étoiles locales ; elles correspondent également aux branches énergétiques d'interactions nucléaires produites en plus ou moins haute atmosphère. L'existence de la dissymétrie Est-Ouest conduit à une autre conclusion que celle résultant des effets de latitude, puisqu'elle prouve que, malgré les interactions nucléaires, les nucléons secondaires énergétiques conservent une direction voisine de la direction des primaires qui leur ont donné naissance.

Variation de la dissymétrie avec la direction et l'énergie. — La dissymétrie Est-Ouest est définie par la relation

$$(1) \qquad d = 2\frac{N(w) - N(e)}{N(w) + N(e)}.$$

N(e) et N(w) sont les nombres de particules venant du côté de l'Est et de l'Ouest. La dissymétrie sur l'ensemble des particules trouvées soit à Tamanrasset, soit à Costermansville, présente un maximum pour les angles α compris entre 30° et 45°. Elle a une valeur de 0,24 ± 0,08 à Tamanrasset et 0,31 ± 0,09 à Costermansville (tableau XIII et XIV). La dissymétrie autour de la verticale est réduite

TABLEAU XIII. — *Dissymétrie E-W en angle α à Tamanrasset.*

α	0°-15°	15°-30°	30°-45°	45°-60°	60°-90°	Total
N(e)	523	428	272	201	199	1 623
N(w)	526	439	345	206	192	1 708
d	0,01	0,03	0,24	0,03	— 0,04	0,051
Erreurs	± 0,06	± 0,07	± 0,08	± 0,10	± 0,10	± 0,035

TABLEAU XIV. — *Dissymétrie E-W en angle α à Costermansville.*

α	0°-15°	15°-30°	30°-45°	45°-60°	60°-90°	Total
N(e)	443	373	226	149	115	1 306
N(w)	454	396	309	156	126	1 441
d	0,03	0,06	0,31	0,05	0,09	0,098
Erreurs	± 0,07	± 0,07	± 0,09	± 0,11	± 0,13	± 0,038

par l'échange des nucléons secondaires diffusés de deux côtés ; et pour l'angle α plus grand que 45°, elle est diminuée par la production au voisinage de l'appareil. L'aplatissement de la répartition angulaire avec l'énergie a déjà montré que les nucléons de plus faible énergie sont produits plus près de l'appareil et sont plus abondants pour les grands angles.

La variation de la dissymétrie avec l'énergie peut être décelée très facilement en analysant la contribution dans chaque intervalle d'énergie des particules ayant l'angle α compris entre 30° et 45°. Pour des protons ayant une énergie inférieure à 23 Mev à Tamanrasset (tableau XV) et 32 Mev à Costermansville (tableau XVI) la dissymétrie est entièrement effacée par la production locale et la diffusion subie au cours du ralentissement. L'étude de la répartition angulaire

TABLEAU XV. — *Variation de la dissymétrie E-W avec l'énergie à Tamanrasset.*

E(Mev)	< 23	23-31	31-43	43-57	57-73	73-116	116-181	181-270	Total
N(*e*)	44	13	15	23	21	31	56	69	272
N(*w*)	31	15	29	30	35	54	79	72	345
d	— 0 35	0,14	0,64	0,26	0,50	0,54	0,34	0,043	0,24 ± 0,08

TABLEAU XVI. — *Variation de la dissymétrie E-W avec l'énergie à Costermansville.*

E(Mev)	< 31,5	31,5-92	92-179	179-311	Total
N(*e*)	35	82	33	76	226
N(*w*)	30	106	65	108	309
d	— 0,15	0,26	0,65	0,35	0,31 ± 0,09

de ces particules a conduit, d'ailleurs, à la même conclusion. A l'équateur, les particules présentent une grande dissymétrie, même pour celles qui ont la plus grande énergie, mais à Tamanrasset, pour une énergie supérieure à 180 Mev la dissymétrie pourrait diminuer ou se déplacer vers d'autres angles. Si l'on supprime le groupe des particules de très faible énergie, nous avons pour l'angle α compris entre 30° et 45°, une dissymétrie de 0,32 ± 0,09 à Tamanrasset et 0,37 ± 0,90 à Costermansville.

Estimation de la dissymétrie. — Johnson (15) et Janossy (13) ont calculé la dissymétrie des mésons en comparant celle-ci à l'effet de latitude. Les données empiriques sont loin d'être suffisantes maintenant, pour calculer la dissymétrie de la composante nucléaire, à moins que l'on ne veuille l'estimer en faisant certaines hypothèses. Supposant $S(E, x, \alpha, \Phi)d\Phi$ représentant le rendement spécifique, c'est-à-dire le nombre de nucléons secondaires observés dans un angle α moyen produits à une hauteur x par unité de flux primaire, $f_i(E)$, d'énergie E venant de la direction comprise entre Φ et $\Phi + d\Phi$, les nombres de particules observés dans les plaques sont :

$$(1) \qquad N_i(e) = \int_{\Phi_1}^{\Phi_2}\int_{E_e}^{\infty} S(E, x, \alpha, \Phi) f_i(E) dE d\Phi.$$

$$(2) \qquad N_i(w) = \int_{\Phi_1}^{\Phi_2}\int_{E_w}^{\infty} S(E, x, \alpha, \Phi) f_i(E) dE d\Phi.$$

$E_e(\Phi)$, $E_w(\Phi)$ sont les énergies de coupure des particules primaires faisant un angle Φ à l'Est ou à l'Ouest de la verticale ; les limites Φ_1 et Φ_2 dépendent de l'angle moyen de diffusion que fait un nucléon secondaire avec son primaire. D'après l'effet de latitude sur les neutrons mesurés par Simpson (39) et au moyen d'un spectre primaire, Treiman (44) a pu démontrer que le nombre de neutrons détectés en basse atmosphère est constant pour un proton primaire ayant une énergie supérieure à 4,1 Bev. Si l'on admettait que S [1] est aussi indépendant de l'énergie pour les nucléons secondaires chargés, nous pourrions calculer la dissymétrie par la relation :

$$(3) \qquad d = 2\frac{\Sigma N_i(w) - \Sigma N_i(e)}{\Sigma N_i(w) + \Sigma N_i(e)},$$

$N_i(e)$ et $N_i(w)$ sont les nombres de particules produites par les différentes composantes primaires et sont proportionnelles aux spectres intégraux d'énergie des primaires.

Les moments P_w et P_e, de coupure magnétique (13) à une latitude géomagnétique L sont donnés par :

$$(4) \qquad P_w(L, \Phi) = P_{vert.}\frac{4\cos^4 L}{\left\{(1 + \sin\Phi\cos^3 L)^{\frac{1}{2}} + 1\right\}^2},$$

$$(5) \qquad P_e(L, \Phi) = P_{vert.}\frac{4\cos^4 L}{\left\{(1 - \sin\Phi\cos^3 L)^{\frac{1}{2}} + 1\right\}^2},$$

pour un proton primaire venant du côté de l'Ouest et du côté de l'Est ; $P_{vert.}$ est le moment de coupure pour un proton arrivant verticalement à l'équateur géomagnétique et dépend de la longitude à cause de l'excentricité du dipôle magnétique terrestre ; et il a la valeur de 13 620 Mev/c à Tamanrasset et 13 940 Mev/c à Costermansville. En admettant que les nucléons secondaires poursuivent le même chemin que leur primaire à travers l'atmosphère, la dissymétrie détectée pour l'intervalle de l'angle α compris entre 30° et 45°, ou pour un angle α moyen de 37°5, devrait être due essentiellement à des primaires ayant un angle Φ moyen de la même valeur. Les moments et les énergies de coupures pour les protons et les noyaux lourds ayant un angle $\Phi = 37°5$ sont calculés dans le tableau XVII ; le moment pour un noyau lourd est égal à celui d'un proton multiplié par la charge du noyau, et les valeurs d'énergie pour les noyaux lourds sont les valeurs de l'énergie cinétique par nucléon. En remplaçant S par une constante $\overline{S}$, les nombres de particules secondaires

[1] C'est une approximation, voir chapitre IV.

TABLEAU XVII. — *Dissymétrie E-W calculée pour $\alpha = 37°5$, sans diffusion.*

	Lat. géomag.	Long.	Protons				Noyaux lourds			
			Moment (Bev/c)		Energie (Bev)		Energie (Bev)		Dissymétrie	
			P_w	P_e	E_w	E_e	E_w	E_e	Cal.	Obs.
Costermansville	4° S	29°8′ E	10,75	20,80	9,86	19,89	4,52	9,51	0,73	0,31
Tamanrasset	25°30′ N	6° E	7,45	11,91	6,57	11,02	2,91	5,10	0,53	0,24

produites dans l'atmosphère sont obtenus à l'aide d'un spectre différentiel primaire (17) par les relations (8) :

(6) $$N(e) = \overline{S}\int_{E_e}^{\infty} \frac{0{,}43dE}{(1+E)^{2,07}} = \frac{0{,}43\overline{S}}{1{,}07(1+E_e)^{1,07}}$$

$$N_1(w) = \overline{S}\int_{E_w}^{\infty} \frac{0{,}43dE}{(1+E)^{2,07}} = \frac{0{,}43\overline{S}}{1{,}07(1+E_w)^{1,07}}$$

pour les protons primaires et :

(8) $$\underset{2\sim7\sim12}{\Sigma N_i(e)} = \overline{S}\int_{E'_e}^{\infty} \frac{(4\times0{,}054+14\times0{,}0027+24\times0{,}0011)dE}{(1+E)^{2,35}} = \frac{0{,}280\overline{S}}{1{,}35(1+E'_e)^{1,35}},$$

(9) $$\underset{2\sim7\sim12}{\Sigma N_i(w)} = \overline{S}\int_{E'_w}^{\infty} \frac{(4\times0{,}054+14\times0{,}0027+24\times0{,}0011)dE}{(1+E)^{2,35}} = \frac{0{,}280\overline{S}}{1{,}35(1+E'_w)^{1,35}},$$

pour les particules α, et les groupes des noyaux lourds ayant une charge moyenne autour de 7 et 12. Les valeurs de dissymétrie calculées sont beaucoup plus grandes que celles observées ; la diminution doit provenir de la diffusion des nucléons secondaires produits par des primaires ayant un angle Φ plus petit que 37°5. En essayant différentes valeurs de Φ, on arrive, par tâtonnements, à trouver un angle qui donne une valeur de dissymétrie en accord avec les expériences. A Costermansville, pour un angle Φ moyen de 18°5, on a la même valeur de dissymétrie que celle observée pour les protons ayant un angle α compris entre 30° et 45° et une énergie entre 31,5 et 311 Mev ; et à Tamanrasset, pour Φ égal à 22°5, on a la même dissymétrie pour les protons ayant les mêmes angles α, et une énergie

entre 23 et 270 Mev. L'angle moyen de diffusion que fait un primaire avec ses secondaires, trouvé après une couche d'air équivalant à environ 9 m d'eau, serait de l'ordre de 19° à Costermansville et de 15° à Tamanrasset Pour un calcul plus exact, il faudrait connaître la variation de la fonction S(E, x, α, Φ), le rendement spécifique, avec l'énergie (E) d'un primaire, avec l'altitude (x) d'observation et avec la contribution des nucléons secondaires dans les différentes directions (α — Φ) d'un primaire.

TABLEAU XVIII. — *Dissymétrie E-W pour $\alpha = 37°5$ avec diffusion.*

	Φ	Protons				Noyaux lourds			
		Moments (Bev/c)		Energie (Bev)		Energie (Bev)		Dissymétrie	
		P_w	P_e	E_w	E_e	E_w	E_e	Cal.	Obs.
Costermansville .	18°5	11,98	16,50	11,08	15,61	5,12	7,38	0,368	0,37 ± 0,09
Tamanrasset . .	22°5	7,96	10,59	7,08	9,69	3,16	4,45	0,321	0,32 ± 0,09

CHAPITRE IV

Intensité verticale absolue ; spectre des moments et effet de latitude.

Intensité verticale absolue. — L'observation des particules non relativistes dans l'émulsion sensible nous permet de déduire la répartition et l'intensité de la composante nucléaire. L'analyse de la répartition angulaire en α et en β a déjà montré que le dépouillement, même sur des traces inclinées, est tout à fait fidèle pour les particules lentes. Le nombre de particules trouvées dans un dépouillement en volume peut se représenter par la relation (1) dans le paragraphe du chapitre II.

$$(1) \qquad d^2n = j(\theta) \cos \beta d\beta d\alpha S_1 \cos \theta + j(\theta) \cos \beta d\beta d\alpha 2 S_2 \sin \beta$$

avec $j(\theta) = j(0) \cos^\lambda \theta$ et $\cos \theta = \cos \alpha \cos\beta$; $j(0)$, l'intensité verticale absolue de cette composante, est le nombre de particules tombées

verticalement par unité de temps sur une surface horizontale de 1 cm² dans une unité de l'angle solide.

L'inclinaison des plaques avec le plan vertical est difficile à connaître pendant l'exposition, cela introduit une erreur pour la valeur de l'intensité verticale. Cependant, on peut démontrer que pour une inclinaison de quelques degrés la correction est négligeable, si l'on déduit l'intensité des traces seules qui traversent la surface horizontale. Supposant qu'il y a un petit angle δ entre un plan vertical et celui de la plaque et que les axes OX, OZ sont dans le plan de la plaque et l'axe OY perpendiculaire, nous avons les cosinus de direction $\cos\beta \sin\alpha$, $\sin\beta$, $\cos\beta \cos\alpha$ le long des axes OX, OY, OZ pour les traces (Ot) et o, $\sin\delta$, $\cos\delta$ pour la direction verticale (Oz).

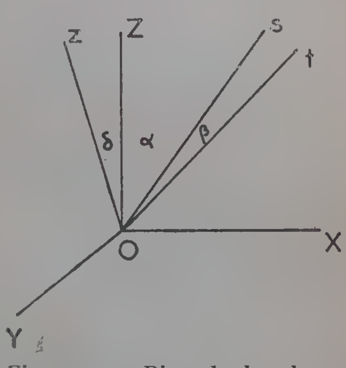


Fig. 21. — Plan de la plaque (XOZ) faisant un angle δ avec la verticale (Oz) et trace (Ot) ayant une orientation α-β dans l'espace.

Le cosinus de l'angle zénithal, θ, est :

$$(2)\quad \begin{cases} \cos\theta = \cos\beta\cos\alpha\cos\delta + \sin\beta\sin\delta \\ = \cos\beta\cos\alpha\cos\delta\,(1 + \operatorname{tg}\beta\operatorname{tg}\delta/\cos\alpha). \end{cases}$$

Le nombre de particules traversant la surface horizontale, S_1, est :

$$(3)\quad \begin{cases} d^2n = j(o)\cos^\lambda\theta\cos\beta d\beta d\alpha S_1\cos\alpha\cos\beta \\ = j(o)\cos^{\lambda+1}\alpha\cos^{\lambda+2}\beta\cos^\lambda\delta(1 + \lambda\operatorname{tg}\beta\operatorname{tg}\delta/\cos\alpha + \dfrac{\lambda(\lambda-1)}{2} \\ \qquad\qquad \operatorname{tg}^2\beta\operatorname{tg}^2\delta/\cos^2\alpha)S_1 d\alpha d\beta. \end{cases}$$

En intégrant :

$$(4)\quad \begin{cases} N_1 = j(o)S_1\displaystyle\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}}\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}}\cos^{\lambda+1}\alpha\cos^{\lambda+2}\beta\cos^\lambda\delta d\alpha d\beta \\ + j(o)S_1\dfrac{\lambda(\lambda-1)}{2}\displaystyle\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}}\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}}\operatorname{tg}^2\beta\operatorname{tg}^2\delta\cos^{\lambda-1}\alpha\cos^{\lambda+2}\beta\cos^\lambda\delta d\alpha d\beta \end{cases}$$

le deuxième terme en tg δ devient nul ; en posant N_1 nombre de particules observées par une inclinaison δ, N'_1 pour $\delta = 0$, nous avons :

$$(5) \quad N'_1 = j(0)S_1 \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \cos^{\lambda+1} \alpha \cos^{\lambda+2} \beta d\alpha d\beta = \frac{4\pi}{7} j(0)S_1$$

pour $\lambda = 1,5$

et :

$$N_1/N'_1 = \cos^{1,5} \delta + 0,25 \,\mathrm{tg}^2 \delta \cos^{1,5} \delta = \cos^{1,5} \delta (1 + 0,25 \,\mathrm{tg}^2 \delta)$$
$$= 0,9855 \qquad \text{pour } \delta = 10^\circ.$$

La correction est $\Delta j(0)/j(0) = (N'_1 - N_1)/N'_1 = 1,45$ p. 100, donc négligeable même pour une inclinaison aussi grande que 10°.

Le nombre de particules traversant les surfaces verticales, $2S_2$, est :

$$(6) \left\{ \begin{aligned} d^2 n_2 &= j(\theta) \cos \beta d\beta d\alpha 2S_2 \sin \beta \\ &= j(0) \cos^\lambda \alpha \cos^{\lambda+1} \beta \cos^\lambda \delta (1 + \lambda \,\mathrm{tg}\, \beta \,\mathrm{tg}\, \delta / \cos \alpha + \frac{\lambda(\lambda-1)}{2} \\ &\qquad \mathrm{tg}^2 \beta \,\mathrm{tg}^2 \delta / \cos^2 \alpha) d\alpha d\beta 2S_2 \sin \beta. \end{aligned} \right.$$

$$(7) \left\{ \begin{aligned} N_2 &= 2S_2 j(0) \cos^\lambda \delta \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\alpha \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^{\lambda+1} \beta \cos^\lambda \alpha \sin \beta d\beta \\ &+ \lambda(\lambda-1) S_2 j(0) \cos^\lambda \delta \,\mathrm{tg}^2 \delta \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\alpha \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^{\lambda+1} \beta \,\mathrm{tg}^2 \beta \cos^{\lambda-2} \alpha \sin \beta d\beta \end{aligned} \right.$$

et, en posant N_2 nombre de particules pour l'inclinaison δ, N'_2 pour $\delta = 0$, nous avons :

$$(8) \quad N'_2 = 2S_2 j(0) \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \cos^\lambda \alpha d\alpha \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^{\lambda+1} \beta \sin \beta d\beta = \frac{2j(0)S_2\sqrt{\pi}\Gamma(1,25)}{3,5\Gamma(1,75)}$$

pour $\lambda = 1,5$

et :

$$N_2/N'_2 = \cos^{1,5} \delta (1 + 1,5 \,\mathrm{tg}^2 \delta) = 1,023 \quad \text{pour } \delta = 10^\circ$$

La correction $\Delta j(0)/j(0) = (N'_2 - N_2)/N'_2$ est $-2,3$ p. 100 pour les surfaces verticales ; elle est plus grande que pour la surface horizontale. Pour une seule surface verticale, la correction qui dépend du terme en tg δ (6) peut atteindre 25 p. 100 environ.

Les traces parasites imprimées dans l'émulsion pendant le trans

port constituent une autre erreur à la valeur de l'intensité verticale. D'après les relations (5) et (8) dans des plaques transportées horizontalement, le nombre de particules reçues en S_1 par unité de temps d'exposition est $\sqrt{\pi}\Gamma(1,75)/\Gamma(1,25)$, ou 1,8 fois plus grand que celles reçues par unité de temps pendant le voyage. L'intensité des nucléons lents au sol est, par ailleurs, environ trois fois plus petite que celle à l'altitude d'exposition. Pour une durée de transport égale à 1/5 de celle d'exposition, les traces parasites introduites sont de l'ordre de $1/2 \times 1/3 \times 1/5$ ou 3,3 p. 100 de celles provenant de l'exposition. Dans des conditions pareilles, le nombre de traces parasites pour S_2 est quatre fois plus grand. Si l'on déduit l'intensité de la surface S_1 et si l'on supprime les traces venant des directions horizontales, les 3,3 p. 100 d'erreur peuvent être encore diminués.

La loi de la répartition zénithale, $j(\theta) = j(0) \cos^\lambda \theta$, n'est valable que pour l'angle θ de 0° à 60°. Pour calculer l'intensité verticale, nous avons choisi les traces qui traversent la surface horizontale et se trouvent dans un cône ayant un demi-angle d'ouverture de 60°. Les valeurs des angles α et β pour ces traces satisfont à la relation :

$$\cos \alpha \cos \beta \leq \cos 60° = 1/2.$$

En remplaçant l'angle solide $\cos \beta d\beta d\alpha$ par son équivalent $\sin \theta d\theta d\varphi$, nous avons :

$$d^2n_1 = j(\theta) \cos \beta d\beta d\alpha S_1 t \cos \theta = j(0) \cos^{\lambda+1} \theta \sin \theta d\varphi d\theta S_1 t$$

et :

$$n_1 = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\theta j(0) \cos^{\lambda+1} \theta \sin \theta d\theta S_1 t = 2\pi S_1 t j(0) \frac{1 - \cos^{\lambda+2} \theta}{\lambda + 2}$$

$$(9) \qquad = \frac{2\pi t S_1 \, j(0)}{\lambda + 2} \left[1 - (1/2)^{\lambda+2}\right]$$

pour $\theta = 60°$ et un temps d'exposition t. L'intensité $j(0)$ est peu sensible à la variation de λ, lorsque l'angle d'ouverture θ est petit ; pourtant nous avons alors moins de traces disponibles et l'erreur statistique devient plus grande, car l'erreur de $j(0)$ provenant de fluctuations statistiques est plus grande que celle provenant de l'imprécision sur λ ; il y a intérêt à prendre un angle θ aussi grand que 60°. Une méthode différente pour calculer l'intensité a été proposée par Moucharrafieh (31).

A Tamanrasset, pour $\lambda = 1,52 \pm 0,14$, $t = 4,4928 \times 10^6$ sec, $S_1 = 2,3337$ cm², et $n_1 = 2\,766$, le nombre de protons (plus quelques p. 100 de mésons) ayant une énergie jusqu'à 232 Mev, nous avons $j(0) = 1,617 \times 10^{-4} \pm 0,044 \times 10^{-4}$ par cm²/sec/stérad ; et à Costermansville, pour $\lambda = 1,41 \pm 0,03$, $t = 7,6032 \times 10^6$ sec, $S_1 = 0,78$ cm²

et $n_1 = 2\,204$ pour les protons (et quelques p. 100 de mésons) ayant une énergie jusqu'à 311 Mev, nous avons :

$$j(0) = 2{,}227 \times 10^{-4} \pm 0{,}049 \times 10^{-4}.$$

Il est à noter que la valeur $j(0)$ à Tamanrasset est en bon accord avec la valeur $1{,}625 \times 10^{-4} \pm 0{,}072 \times 10^{-4}$ déduite (27) d'un cône de 30° et de traces moins nombreuses.

Spectre des moments. — Le spectre différentiel des moments pour les protons ayant une énergie supérieure à 500 Mev a été obtenu par des expériences (22) (34) (53) faites surtout avec la chambre de Wilson. La multiplication et la diffusion des protons lents dans la matière composant les appareils rendent ces études difficiles ; seules, les plaques photographiques permettent de le compléter du côté des faibles énergies. Rappelons que nous avons exposé des plaques enfermées dans une boîte d'aluminium mince de 300 μ d'épaisseur et abritées sous un toit léger de 0,2 gm/cm² de bois.

L'énergie des particules est étalonnée selon leur granulation moyenne à l'aide de la courbe parcours-granulation des mésons μ. Les particules qui manifestent une variation notable de granulation le long de leur trajectoire sont mesurées sur des sections près de leur entrée dans l'émulsion. Nous avons trouvé et compté une dizaine de mésons μ dans les plaques de Tamanrasset et une vingtaine dans celles de Costermansville. Le parcours résiduel R_p d'un proton, est égal au parcours R_μ (correspondant à un méson μ ayant la même granulation) multiplié par un rapport d'homothétie (m_p/m_μ), c'est-à-dire :

$$R_p = R_\mu \frac{mp}{m\mu} = 8{,}875 R_\mu,$$

$m_p = 1\,836,12 \pm 0{,}05\ m_e$ (42), est la masse d'un proton :

$$m_\mu = 206{,}9 \pm 0{,}2\ m_e$$

est la valeur la plus récente de la masse d'un méson μ (1). L'énergie, E_p en Mev, d'un proton en fonction du parcours résiduel R_p en microns est donnée par la valeur moyenne déduite des relations (10) 1 (ou 2) et 3 :

(1) 0,7 à 50 mm : $E_p = 0{,}276 R_p^{0{,}568}$.
(2) 5 à 25 cm : $E_p = 0{,}1605 R_p^{0{,}618}$.
(3) 0,6 à 25 cm : $E_p = 0{,}2303 R_p^{0{,}589}$.

et le moment P en Mev/c calculé par la relation :

$$pc = \sqrt{E(E + 2m_p c^2)} = \sqrt{E(E + 1\,876)}.$$

Les spectres des moments de la composante nucléaire à Tamanrasset et à Costermansville ont été calculés dans les tableaux XIX et XX. N_1 représente le nombre de particules se trouvant dans un cône ayant un demi-angle de 60° et traversant la surface horizontale ; l'intensité verticale $j(0)$, dans chaque bande d'énergie est calculée respectivement d'après la formule (9) du paragraphe 1er avec une valeur λ de la répartition zénithale appartenant à cette bande d'énergie. Les petites valeurs de λ pour les protons de faible énergie diminuent leur contribution à l'intensité verticale et les grandes valeurs de λ pour les protons plus énergiques l'augmentent. Les particules venant de l'extérieur ont traversé 300 μ d'aluminium et 0,2 gm/cm^{-2} de bois, ce qui est équivalent à une longueur d'environ 1 270 μ dans l'émulsion ; ceci constitue la limite inférieure du parcours des particules de très faible énergie et le parcours de chaque particule doit être augmenté de cette valeur. Pour des particules ayant un parcours inférieur à quelques millimètres d'émulsion, même la matière du support de verre n'est pas négligeable ; les particules de très faible énergie sont absorbées, mais remplacées par celles de plus grande énergie qui ont été ralenties. La production locale a pour effet d'augmenter les particules de très faible énergie, mais à cause de la petite valeur λ qui leur correspond, la contribution à l'intensité verticale n'est pas grande. Dans le cas d'équilibre, le spectre observé dans l'émulsion ne serait peut-être pas très différent de celui dans l'atmosphère, même pour les faibles énergies. Pour les grandes énergies, la mesure sur chaque particule ne peut pas avoir une grande précision, la limite inférieure de la granulation des particules les plus énergétiques est déduite de la densité moyenne de grains sur toutes les particules du groupe.

Nous avons identifié $3,6 \pm 0,8$ p. 100 de mésons sur 507 nucléons à Tamanrasset et $5,3 \pm 1,0$ p. 100 de mésons sur 525 nucléons à Costermansville. Les nucléons identifiés ont une valeur moyenne de $1,01 \pm 0,13$ pour l'exposant λ de la répartition zénithale à Tamanrasset et une valeur de $0,86 \pm 0,11$ pour λ à Costermansville. Les mésons trouvés sont répartis presque uniformément dans toutes les bandes d'énergie ; parmi ceux-ci les mésons π en constituent une dizaine environ. En tenant compte de la différence des exposants λ pour les mésons ($\lambda = 3,2$) et pour les nucléons, nous avons une intensité verticale de $(1,08 \pm 0,28) \times 10^{-5}$/cm^{-2}/sec^{-1}/stérad^{-1}, pour les mésons ayant un parcours jusqu'à 14,260 μ de l'émulsion à Tamanrasset et $(2,35 \pm 0,44) \times 10^{-5}$ pour un parcours jusqu'à 23,125 μ à Costermansville, soit une intensité de $(2,4 \pm 0,6) \times 10^{-6}$/stérad^{-1}/sec^{-1} par gm d'air à Tamanrasset et $(3,4 \pm 0,6) \times 10^{-6}$ à Costermansville. Il est à remarquer que ces intensités des mésons semblent s'accorder mieux avec les valeurs plus faibles de Wilson (54) qu'avec celles des autres auteurs (36) (56). Les intensités, $j_m(0)$, des mésons ont été calculées

Tableau XIX. — *Spectre des moments des protons à Tamanrasse*

Grains par 100 μ	N_1	$j(0) \times 10^6$	$R_p = 8{,}875 R_\mu + 1\,270\ \mu$	E_p Mev	P Mev/c	ΔP	$j_m(0) \times 10^6$	$I = \frac{j(0) - j_m(0) \times 10}{\Delta P}$
			1 270	15,77	172,8			
> 180	205 (17)	8,52 ± 0,62				37,8	0,11	2,22 ± 0,16
			2 513	23,36	210,6			
160 à 180	118 (10)	6,73 ± 0,65				34,5	0,14	1,92 ± 0,19
			4 199	31,45	244,9			
140 à 160	164 (29)	8,53 ± 0,74				42,9	0 26	1,93 ± 0,17
			7 263	43,16	187,8			
120 à 140	220 (31)	12,00 ± 0,87				44,3	0,38	2,63 ± 0,20
			11 750	57,03	332,1			
100 à 120	230 (46)	11,98 ± 0,87				45,9	0,55	2,49 ± 0,19
			18 140	73,30	378,0			
80 à 100	361 (67)	22,0 ± 1,3				102,0	1,9	1,97 ± 0,13
			39 800	115,6	480,0			
60 à 80	698 (144)	43,4 ± 1,8				130,8	3,9	3,02 ± 0,14
			84 910	181,3	618,0			
45,4 à 60	769 (116)	51,8 ± 2,0				88,5	3,7	5,44 ± 0,23
			127 870	232,0	699,3			
40 à 45 4	77 (5) (1)	15,5 ± 1,8				62,1	3,1	2,00 ± 0,29
			164 270	270,1	761,4			

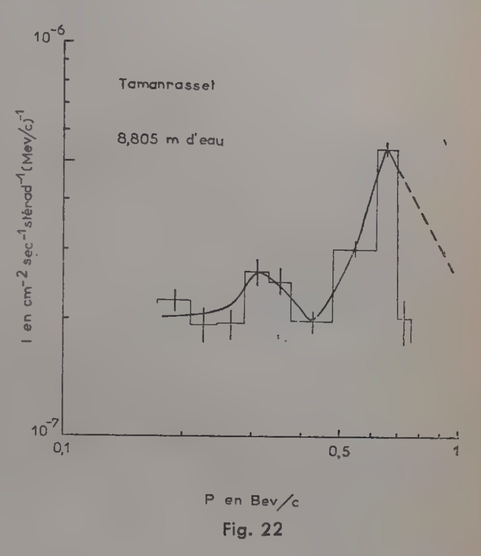
(1) Sur trois bandes seulement.

Tableau XX. — *Spectre des moments des protons à Costermansvill*

Grains par 100 μ	N_1	$j(0) \times 10^6$	$R_p = 8{,}875 R_\mu + 1\,270\ \mu$	E_p Mev	P Mev/c	ΔP	$j_m(0) \times 10^6$	$I = \frac{j(0) - j_m(0) \times 10}{\Delta P}$
			1 270	15,77	172,8			
> 180	215 (2)	16,80 ± 0,11				72,4	0,34	2,27 ± 0,15
			4 217	31,52	245,2			
160 à 180	79 (1)	6,97 ± 0,80				22,7	0,17	2,99 ± 0,47
			5 691	37,51	267,9			
140 à 160	92 (4)	8,13 ± 0,87				23,2	0,21	3,41 ± 0,38
			7 555	44,14	291,1			
120 à 140	104 (5)	8,90 ± 0,90				27,3	0,30	3,15 ± 0,33
			10 200	52,55	318,4			
100 à 120	159 (9)	15,8 ± 1,3				44,0	0,60	3,45 ± 0,30
			15 720	67,55	362,4			
80 à 100	234 (15)	21,4 ± 1,4				63,4	1,3	3,17 ± 0,22
			26 890	92,13	425,8			
60 à 80	419 (21)	44,8 ± 2,2				180,5	6,4	2,02 ± 0,12
			82 960	178,8	606,3			
50 à 60	353 (17)	41,2 ± 2,2				84,1	4,6	4,:5 ± 0,26
			123 070	226,5	690,4			
44 à 50	280 (17)	32,6 ± 2,0				48,0	3,1	6,14 ± 0,42
			150 370	255,7	738,4			
37,9 à 44	269 (10)	31,4 ± 2,0				86,4	6,4	2,89 ± 0,23
			206 570	311,1	824,8			

et déduites des intensités totales $j(0)$, dans les tableaux. En dehors des mésons, il y a probablement encore quelques p. 100 de nucléons plus lourds que les protons.

Les figures 22 et 23 obtenues en portant en ordonnées les intensités verticales par unité de moment (I) et en abscisses les moments (P_j), nous donnent les spectres des moments des protons à Tamanrasset et à Costermansville. La partie pointillée de ces courbes a été tracée en faisant passer une droite par deux points : l'un près du maximum des spectres ; l'autre à $P_{vert} \cos^4 L$, le moment de coupure verticale du champ terrestre à la latitude L ; soit 9,04 Bev/c à Tamanrasset et 13,80 Bev/c à Costermansville avec les valeurs des intensités, $4{,}93 \times 10^{-9}$ et $2{,}52 \times 10^{-9}$ cm^{-2} sec^{-1} stérad^{-1}. (Mev/c)$^{-1}$, calculées au moyen d'un spectre primaire ($I = 0{,}27E^{-1,9}$) (55) et d'un parcours d'absorption de 125 gm/cm^2, mais les points n'ont pas pu être mis sur les figures. En accord avec les expériences sur les protons énergétiques, le spectre des moments passe par un maximum et diminue de la même manière que le spectre primaire avec une puissance de 1,80 à Tamanrasset et 1,86 à Costermansville ; du côté des très grandes énergies, cette puissance (34) peut avoir une valeur de 2,7. Quand l'énergie décroît, les absorp-



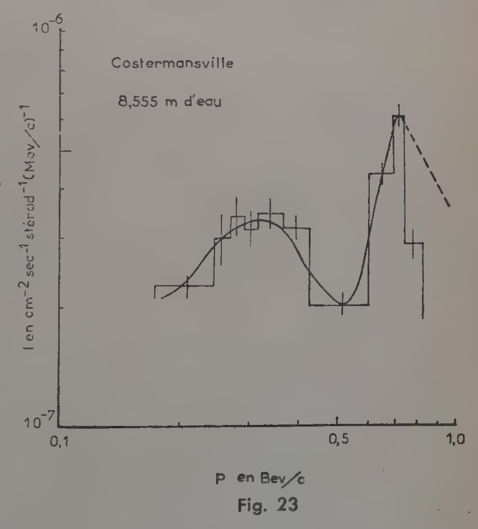


Fig. 22. — Spectre différentiel des moments des protons à Tamanrasset.

Fig. 23. — Spectre différentiel des moments des protons à Costermansville.

tions par ionisation et par interaction deviennent aussi efficaces, le nombre des protons lents diminue rapidement avec l'énergie. La plupart des protons lents sont produits dans l'atmosphère au voisinage du lieu d'observation. La présence d'un maximum secondaire, dans la région de faible énergie correspondant au maximum (4) des particules sortant des étoiles, et l'aplatissement de la répartition zénithale de ces particules, conduisent à la même conclusion.

Le flux vertical d'énergie apportée au sol par les rayons cosmiques se divise et se répartit entre différentes composantes secondaires après des interactions avec les noyaux de l'air. Rossi (36) a pu calculer le bilan d'énergie cosmique entre les particules primaires et ses secondaires ; c'est-à-dire mésons μ, photons et électrons, neutrinos et nucléons. Basé sur des données très incomplètes, le résultat relatif à la composante nucléaire est plus imprécis que les autres. La connaissance du spectre des moments jusqu'à très basse énergie nous permet de calculer (49) la partie due aux nucléons avec plus de précision. La perte d'énergie correspondant à la composante nucléaire comprend deux parties : la perte d'énergie par ionisation dans l'air et la perte par interaction nucléaire. A une altitude donnée, la perte d'énergie, par ionisation par gm/cm^{-2} d'air, des protons est obtenue par le produit de l'intensité verticale $j_p(0)$ et la perte d'énergie dE/dx en Mev par gm/cm^2 d'air ; l'intégration de ce produit sur toute l'atmosphère donne la perte totale d'énergie par ionisation. Jusqu'au maxi-

Tableau XXI. — *La perte d'énergie par ionisation par gm/cm^{-2} d'air jusqu'au maximum du spectre à Tamanrasset (altitude 8,805 m d'eau).*

P en moyenne Mev/c	$j_p(0) \times 10^6$ cm^{-2} sec^{-1} stérad^{-1}	dE/dx Mev cm^{-2} gm^{-1}	$j_p(0)(dE/dx) \times 10^6$ Mev (gm stérad sec)$^{-1}$
191,7	8,41 ± 0,62	18,6	156,2
227,8	6,59 ± 0,65	16,0	105,5
266,4	8,27 ± 0,74	13,5	111,6
310,0	11,62 ± 0,87	10,8	125,5
355,1	11,43 ± 0,87	8,7	99,5
429,0	20,1 ± 1,3	6,3	126,8
545,4	39,5 ± 1,8	4,8	189,6
655,2	48,1 ± 2,0	3,8	182,5
			Total : 1 097,2 × 10^{-6} Mev (gm sec stérad^{-1})

mum du spectre, nous pouvons calculer cette perte d'énergie (tableaux XXI et XXII) au moyen des spectres des moments trouvés

et à l'aide d'une courbe (35) de perte d'énergie par ionisation en fonction des moments ; jusqu'à 15 Bev/c on se sert de la partie extrapolée des spectres et enfin à plus de 15 Bev/c on emploie un spectre ayant une puissance de 2,7 ; la perte d'énergie, dE/dx, pour ces deux derniers cas est d'environ 2 Mev par gm/cm^{-2} d'air.

TABLEAU XXII. — *La perte d'énergie par ionisation par gm/cm^{-2} d'air jusqu'au maximum du spectre à Costermansville (altitude 8,555 m d'eau).*

P en moyenne Mev/c	$j_p(0) \times 10^6$ cm^{-2} sec^{-1} stérad^{-1}	dE/dx Mev cm^{-2} gm^{-1}	$j_p(0\ (dE/dx) \times 10^6$ Mev (gm stérad sec)$^{-1}$
209,0	16,46 ± 0,11	17,2	283,4
256,6	6,80 ± 0,80	14,0	95,2
279,5	7,92 ± 0,87	12,0	95,0
304,8	8,60 ± 0,90	11,1	95,3
340,4	15,2 ± 1,3	9,5	142,3
394,1	20,1 ± 1,4	7,6	152,7
516,1	38,4 ± 2,2	5,2	199,6
648,4	36,6 ± 2,2	3,9	142,7
714,4	29,5 ± 2,0	3,5	103,2
			Total : 1 309,4 × 10^{-6} Mev (gm sec stérad)$^{-1}$

Nous avons :

(1) $$\frac{\Delta E}{\Delta x} = \sum_p \frac{dE}{dx} j_p(0)$$ jusqu'au maximum

(2) $$\frac{\Delta E}{\Delta x} = 2\int_{P_m}^{15} I(P)dP$$ du maximum à 15 Bev/c

(3) $$\frac{\Delta E}{\Delta x} = 2\int_{15}^{\infty} I(P)dP$$ de 15 Bev/c à l'infini

pour la perte d'énergie par g/cm^{-2} d'air à l'altitude h et :

(4) $$E = \int_{x_1}^{1\,033} \frac{\Delta E}{\Delta x} e^{-\frac{x}{L}} e^{\frac{h}{L}} dx$$

pour la perte totale d'énergie par ionisation à travers toute l'atmosphère.

Nous avons pris 135 gm/cm^{-2} comme parcours d'absorption L pour les protons ayant un moment inférieur à 1 Bev/c et 125 gm/cm^{-2} pour les protons de plus grande énergie ; nous avons considéré la limite

inférieure d'intégration x_1 égale à L pour les protons ayant un moment inférieur au moment de coupure magnétique et égal à zéro pour ceux de plus grande énergie. Pour les protons secondaires avant d'atteindre l'équilibre à la haute atmosphère. il y a une région de transition qui a pour effet d'augmenter le parcours d'absorption. L'intégration avec le même parcours mais seulement jusqu'à une altitude L pourrait peut-être compenser cet effet. Les calculs détaillés sont donnés dans le tableau XXIII ; pour la latitude géomagnétique 50°, nous avons calculé avec le même spectre que celui de Tamanrasset mais en augmentant les intensités 1,37 fois (47) pour les protons ayant un moment inférieur à 0,655 Bev/c. La perte d'énergie par ionisation des protons aux grandes latitudes est 120,5 Mev cm^{-2} stérad^{-1} sec^{-1}, soit deux fois plus grande que l'ancienne valeur (52 Mev cm^{-2} stérad^{-1} sec^{-1}) de Rossi (36) ; dans son résultat il n'a pas compté la perte d'énergie produite par des protons ayant un parcours inférieur à 5 gm/cm^{-2} de laiton. Il est évident que ces calculs dépendent beaucoup des mesures du spectre et du parcours d'adsorption.

TABLEAU XXIII. — *La perte d'énergie par ionisation des protons dans l'atmosphère.*

a) Costermansville : E (total) = 82,9 Mev cm^{-2} stérad^{-1} sec^{-1}.

Moment (Bev/c)	0,209 à 0,714	0,714 à 1	1 à 13,8	13,8 à 15	> 15
L (gm cm^{-2})	135	135	125	125	125
x_1 (gm cm^{-2})	135 à 1 033	135 à 1 033	125 à 1 033	0 à ∞	0 à ∞
Spectre × 10^7	fig. 24	$3{,}33P^{-1{,}86}$	$3{,}33P^{-1{,}86}$	$3{,}33P^{-1{,}86}$	$3{,}33 \times 15^{0{,}84}P^{-2{,}7}$
dE/dx (Mev gm^{-1} cm^{-2})	tab. 32	3	2	2	2
E (Mev cm^{-2} stérad^{-1} sec^{-1})	36,79	10,98	29,99	0,66	4,48

b) Tamanrasset : E (total) = 89,4 Mev cm^{-2} stérad^{-1} sec^{-1}.

Moment	0,192 à 0,655	0,655 à 1	1 à 9,04	9,04 à 15	> 15
L	135	135	1,25	125	125
x_1	135 à 1 033	135 à 1 033	125 à 1 033	0 à ∞	0 à ∞
Spectre × 10^7	fig. 23	$2{,}62P^{-1{,}80}$	$2{,}62P^{-1{,}80}$	$2.62P^{-1.80}$	$2{,}62 \times 15^{0.9}P^{-2{,}7}$
dE/dx	tab. 31	3	2	2	2
E	37,01	13,38	28,56	5,37	5,06

c) Latitude géomagnétique 50° : E (total) = 120,5 Mev cm^{-2} stérad^{-1} sec^{-1}

Moment	0,192 à 0,655	0,655 à 1	1 à 2,6	2,6 à 15	> 15
L	135	135	125	125	125
x_1	135 à 1 053	135 à 1 053	125 à 1 033	0 à ∞	0 à ∞
Spectre × 10^7	1,37 × fig. 23	$2{,}62P^{-1{,}80}$	$2{,}62P^{-1{,}80}$	$2{,}62P^{-1{,}80}$	$2.62 \times 15^{0{,}9}P^{-2{,}7}$
dE/dx	tab. 31	3	2	2	2
E	50,7	13,4	18,4	32,9	5,1

La perte d'énergie par interaction nucléaire, estimée par le nombre d'étoiles et de neutrons produits dans une colonne d'air de 1 cm^2 par seconde est d'environ (34) 160 Mev cm^{-2} stérad^{-1} sec^{-1}. L'étude de la répartition zénithale et de la dissymétrie a démontré que les nucléons de faible énergie ont un grand angle de diffusion par rapport à leur primaire; la valeur de la perte d'énergie, par ionisation, en tenant compte de cet effet, doit être encore augmentée sensiblement.

Effet de latitude. — L'intensité verticale des protons calculée à Tamanrasset (8,805 m d'eau) est $(1{,}509 \pm 0{,}044) \times 10^{-4}$ par cm^2/sec/stérad pour les protons ayant une énergie jusqu'à 232 Mev. Pour la même bande d'énergie, l'intensité des protons à Costermansville (8,555 m d'eau) est $(1{,}556 \pm 0{,}057) \times 10^{-4}$. L'altitude est calculée d'après les pressions moyennes enregistrées pendant toute la durée de l'exposition. L'effet de latitude sur les protons entre les latitudes géomagnétiques 25°30′ et 4° est $1{,}17 \pm 0{,}06$, en ramenant les intensités au même niveau grâce à un parcours d'absorption de 135 gm/cm^{-2}; l'effet entre Costermansville et le Mont Ventoux (46°10′, 8,279 m d'eau, intensité verticale totale $(3{,}26 \pm 0{,}10) \times 10^{-4}$, intensité des protons $(3{,}04 \pm 0{,}10) \times 10^{-4}$) est $1{,}60 \pm 0{,}08$; il est comparable au rapport déduit des densités des traces (7) trouvées dans des plaques exposées à l'équateur et à haute latitude. Les effets sur les neutrons aux mêmes latitudes sont 1,37 et 2,28 (40), donc le taux d'augmentation des neutrons est environ deux fois plus grand que celui des protons. Ceci signifie que l'augmentation plus rapide pour les neutrons fait intervenir des primaires de plus faibles énergies que pour les protons.

L'effet de latitude sur l'intensité verticale nous permet de connaître le nombre de particules secondaires produites à une altitude h en fonction de l'énergie E du primaire. En supposant, S(E), l'intensité verticale produite par unité de flux vertical des particules primaires, comme dans le chapitre III, nous avons (50) pour l'intensité verticale des protons secondaires ayant une énergie inférieure à 232 Mev :

$$(1) \qquad j(0, \mathrm{L}, h) = \int_{\mathrm{E}_1}^{\infty} \frac{0{,}43\mathrm{S}(\mathrm{E})d\mathrm{E}}{(1+\mathrm{E})^{2{,}07}} + \int_{\mathrm{E}_2}^{\infty} \frac{0{,}28\mathrm{S}(\mathrm{E})d\mathrm{E}}{(1+\mathrm{E})^{2{,}35}}$$

à la latitude géomagnétique L et l'altitude h; E_1 et E_2 représentant l'énergie de coupure dans une direction verticale pour les protons et pour les noyaux lourds. La fonction S(E) augmente lentement avec l'énergie du primaire et on peut chercher à la développer en une série de puissance $(1 + E)^k$:

$$(2) \qquad \mathrm{S}(\mathrm{E}) = a_0 + a_1(1+\mathrm{E})^k + a_2(1+\mathrm{E})^{2k} \ldots + a_n(1+\mathrm{E})^{nk} \ldots$$

En substituant S(E) dans la relation (1), l'intégration est effectuée très facilement, mais pour assurer la convergence des intégrales il est nécessaire que la puissance nk soit égale ou inférieure à la valeur 1. Il convient donc de prendre $k = 0{,}5$ et les trois premiers termes, pour que l'on puisse déterminer les constantes a_0, a_1, a_2 à l'aide les trois mesures faites à Costermansville, à Tamanrasset, et au Mont Ventoux. Nous avons après l'intégration de la relation (1) et au moyen des constantes calculées dans le tableau XXIV.

TABLEAU XXIV. — *Effet de latitude des protons ayant une énergie inférieure à 232 Mev à l'altitude de 1 600 m.*

	Latitude géomagnétique	Longitude	E_1 Bev	E_2 Bev/nucléon	$j_p(0)$ cm^{-2} sec^{-1} stérad^{-1}
Costermansville	4°	29°8′ E	12,89	6,03	1,56 ± 0,06
Tamanrasset	25°30′	6° E	8,15	3,68	1,82 ± 0,05
Mont Ventoux	46°10′	5°14′ E	2,34	0,89	2,48 ± 0,08

(3) $$1{,}56 \times 10^{-4} = 0{,}03898 a_0 + 0{,}2312 a_1 + 5{,}514 a_2$$

(4) $$1{,}82 \times 10^{-4} = 0{,}06345 a_0 + 0{,}3024 a_1 + 5{,}727 a_2$$

(5) $$2{,}48 \times 10^{-4} = 0{,}1984 a_0 + 0{,}5712 a_1 + 6{,}285 a_2$$

et la solution de ces trois équations conduit à :

(6) $$S(E) = -6{,}970 \times 10^{-4} + 5{,}807 \times 10^{-4}(1+E)^{0,5} + 0{,}0909 \times 10^{-4}(1+E).$$

L'existence d'un palier (40) à la latitude géomagnétique supérieure ou égale à 56° observé sur les neutrons lents impose une condition supplémentaire, soit :

$$S(E) = 0 \quad \text{pour} \quad E = 0{,}83 \text{ Bev/nucléon} ;$$

pour la longitude 6° E, la latitude correspondant à cette énergie de coupure est 46°48′ pour les noyaux lourds et 52°24′ pour les protons.

L'effet de latitude sur les protons aux autres points du globe peut être déduit de la relation (1) en utilisant de la fonction S(E) trouvée. La courbe (fig. 24) représente l'ensemble des résultats observés

et calculés (tableau XXV) pour la longitude 6° E. Le point de Dixit (7) tombe un peu plus bas que notre courbe.

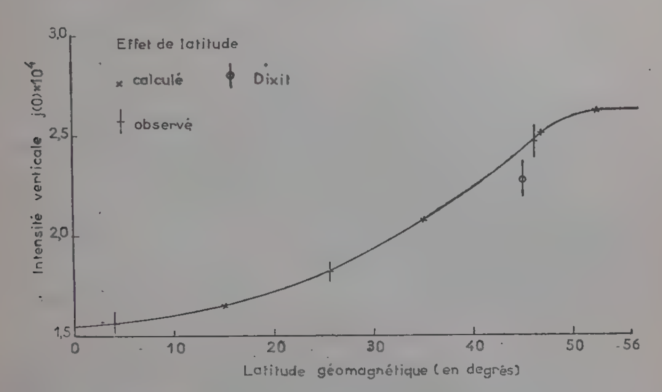


Fig. 24. — Effet de latitude de l'intensité verticale des protons.

TABLEAU XXV. — *Effet de latitude de l'intensité des protons observée et calculée, ayant une énergie inférieure à 232 Mev à l'altitude de 1 600 m.*

Latitude géomagn.	E_1 Bev	E_2 Bev/nucléon	$j_p(0) \times 10^{-4}$ (sec.) cm^{-2} sec^{-1} stérad^{-1}	$j(0)$ (pri.) cm^{-2} sec^{-1} stérad^{-1}	$\frac{j(0)\ (\text{sec})}{j(0)\ (\text{pri})}$ p. 100
4°	12,89	6,03	1,56 ± 0,06	0,0272	0,57
15°	10,95	5,06	1,66	0,0320	0,52
25°30′	8,15	3,68	1,82 ± 0,05	0,0430	0,42
35°	5,27	2,27	2,09	0,0650	0,32
46°10′	2,34	0,89	2,48 ± 0,08	0,129	0,19
46°48′	2,20	0,83	2,53	0,135	0,19
52°24′	0,83	0,83	2,64	0,229	0,12

Le rapport entre les intensités verticales pour les secondaires et pour les primaires diminue de 0,6 p. 100 près de l'équateur jusqu'à 0,1 p. 100 aux grandes latitudes ; les secondaires provenant des primaires de plus grande énergie sont plus nombreux et pénètrent plus loin dans l'atmosphère. Ceci explique la décroissance rapide de l'effet de latitude quand l'altitude diminue. Les grands rapports des intensités nous indiquent encore que les particules observées dans les plaques sont les secondaires des cascades nucléaires produites par des primaires dans l'atmosphère.

Il est bien connu qu'il existe une corrélation entre l'effet de latitude

et la dissymétrie Est et Ouest pour les mésons μ. La courbe représentant l'effet de latitude ou la fonction S(E) peut être utilisée pour réévaluer (50) la dissymétrie Est et Ouest de la composante nucléaire. Le calcul, sans tenir compte de la variation du rendement avec l'énergie du primaire et de l'angle de diffusion des secondaires, donne une valeur de dissymétrie beaucoup plus grande que celle observée ; mais le calcul déduit de l'effet de latitude en tient compte implicitement. La dissymétrie à Tamanrasset peut être obtenue directement au moyen de la courbe. Les moments de coupure pour l'angle $\alpha = 37°5$ Est ou Ouest de la verticale sont 11,91 Bev/c et 7,48 Bev/c respectivement (tableau XVII, chapitre III); ces valeurs correspondent aux moments de coupure verticale aux latitudes de 14°47′ et 30°41′, où nous avons les intensités de $1,65 \times 10^{-4}$ et $1,95 \times 10^{-4}$ et la dissymétrie est :

$$d = 2 \times \frac{1,95 - 1,65}{1,95 + 1,65} = 0,17$$

elle est comparable à la valeur de $0,24 \pm 0,08$ observée. Si S(E) est valable pour de très grandes énergies, on peut calculer la dissymétrie à Costermansville au moyen de cette fonction et :

$$\Sigma N_i(e) = -6,970 \times 10^{-4}\left[\frac{0,43}{1,07 \times 20,89^{1,07}} + \frac{0,28}{1,35 \times 10,51^{1,35}}\right]$$
$$+ 5,807 \times 10^{-4}\left[\frac{0,43}{0,57 \times 20,89^{0,57}} + \frac{0,28}{0,85 \times 10,51^{0,85}}\right]$$
$$+ 0,0909 \times 10^{-4}\left[\frac{0,43}{0,07 \times 20,89^{0,07}} + \frac{0,28}{0,35 \times 10,51^{0,35}}\right] = 1,35 \times 10^{-4},$$

$$\Sigma N_i(w) = -6,970 \times 10^{-4}\left[\frac{0,43}{1,07 \times 10,86^{1,07}} + \frac{0,28}{1,35 \times 5,52^{1,35}}\right]$$
$$+ 5,807 \times 10^{-4}\left[\frac{0,43}{0,57 \times 10,86^{0,57}} + \frac{0,28}{0,85 \times 5,52^{0,85}}\right]$$
$$+ 0,0909 \times 10^{-4}\left[\frac{0,43}{0,07 \times 10,86^{0,07}} + \frac{0,28}{0,35 \times 5,52^{0,35}}\right] = 1,72 \times 10^{-4}.$$

$$\text{La dissymétrie} = 2 \times \frac{1,72 - 1,35}{1,72 + 1,35} = 0,24$$

est aussi comparable à la valeur de $0,31 \pm 0,09$. La valeur de la dissymétrie calculée pourrait être inférieure à la valeur observée. Parce que la dissymétrie et l'effet de latitude pourraient diminuer pour les particules secondaires de plus grande énergie et parce que l'exposant de la répartition angulaire augmente avec l'énergie, l'intensité verticale est enrichie par des particules de plus grande énergie, mais la dissymétrie observée aux plus grands angles en est dépourvue.

Enfin, la fonction, S(E), nous permet encore de calculer l'intensité verticale des protons secondaires (51) produits à 1 600 m par unité

de flux des protons primaires monocinétiques ; elle augmente de 1,43 × 10^{-4} par cm²/sec/stérad pour les protons primaires ayant une énergie de 1 Bev jusqu'à 17,7 × 10^{-4} pour les protons de 15 Bev (tableau XXVI). Le palier de l'effet de latitude pour les mésons μ provient d'un seuil, d'énergie minimum pour que les mésons produits puissent descendre jusqu'à la basse altitude considérée ; mais le palier pour les nucléons secondaires provient très probablement de l'absence (41) à l'arrivée, des primaires de faible énergie. L'intensité des nucléons secondaires, atténuée beaucoup plus rapidement que celle des mésons μ, maintient une variation proportionnelle à l'énergie du primaire, même après une couche d'air assez épaisse et pour un primaire de très faible énergie. Le nombre relatif de secondaires est en proportion de l'énergie du primaire (tableau XXVI), mais l'augmentation devient plus petite pour les plus grandes énergies. Le libre parcours moyen d'absorption (40) des neutrons en basse altitude est indépendant de la latitude et de l'altitude ; il est probable que les protons secondaires possèdent la même propriété et que les nombres relatifs de secondaires seraient valables pour d'autres altitudes.

TABLEAU XXVI. — *Nombre de protons secondaires à 1 600 m, produits par unité de flux des protons primaires en fonction de l'énergie du primaire.*

E(Bev) primaire	1	2,5	5	7,5	10	12,5	15
Intensité secondaire S(E) × 10^4 cm^{-2} sec^{-1} stérad^{-1}	1,43	4,22	7,81	10,73	13,29	15,60	17,71
n nombre relatif	1	3,0	5,5	7,5	9,3	10,9	12,4

CONCLUSION

L'étude des trajectoires cosmiques au moyen de l'émulsion sensible a conduit aux conclusions suivantes :

1. Le nombre de traces isolées ayant une granulation moyenne supérieure à 1,5 fois le minimum d'ionisation est au moins 100 fois plus grand que le nombre d'étoiles, mais il représente 2 p. 100 seulement par rapport au nombre de particules relativistes, mésons μ et électrons, trouvées dans l'émulsion. Les traces non relativistes sont essentiellement dues aux protons. Il n'y a que 4 à 5 p. 100 de mésons μ lents et une faible partie de nucléons plus lourds que les

protons. Dans les plaques développées avec une densité minimum de 25 à 30 grains par 100 μ, on a suffisamment de précision pour étudier les propriétés des traces de protons vis-à-vis de leur énergie, si les traces sont groupées selon leur densité de grains et si l'on compte les grains le long de leur trajectoire sur plus de trois à quatre sections, de 100 μ chacune.

2. La répartition zénithale de la composante nucléaire peut être calculée à partir d'une répartition angulaire, soit en angle α, soit en angle β, observée dans les plaques exposées verticalement. Dans le cas d'un dépouillement des traces par volume, une correction géométrique est nécessaire pour en déduire la répartition zénithale. L'intensité, ou le nombre de nucléons dans une direction faisant l'angle zénithal θ, peut se représenter, comme pour les mésons μ et les électrons, par une relation de $j(\theta) = j(0) \cos^{\lambda} \theta$, avec une valeur de $1,41 \pm 0,03$ pour λ à Costermansville et une valeur de $1,52 \pm 0,15$ pour λ à Tamanrasset. Puisque la multiplication et la diffusion sont plus importantes pour les nucléons que pour les mésons μ relativistes, cette relation donnant la répartition zénithale pour les nucléons n'est valable que pour θ inférieur à 60°. L'exposant λ qui est peu sensible à la variation de la latitude et de l'altitude augmente assez rapidement avec l'énergie. Pour les protons ayant une énergie inférieure à une trentaine de Mev, la répartition est presque isotrope ; λ passe par la valeur 1 jusqu'à 100 Mev environ et atteint la valeur 2,1 pour les protons ayant la plus grande énergie observée. Les mésons μ, qui ne se multiplient pas dans l'air, mais sont, soit absorbés par ionisation, soit appauvris par désintégration, ont une variation de l'exposant λ dans un sens contraire.

3. Il existe une dissymétrie Est-Ouest pour les nucléons trouvés dans les plaques exposées au voisinage de l'équateur. La dissymétrie sur l'ensemble des particules ayant un angle α compris entre 30° et 45° est $0,24 \pm 0,08$ à Tamanrasset et $0,31 \pm 0,09$ à Costermansville ; elle augmente respectivement jusqu'à $0,32 \pm 0,09$ et $0,37 \pm 0,09$, si l'on supprime le groupe des particules de très faible énergie. Les mésons μ arrivant en basse altitude exigent une énergie minimum du primaire plus élevée, de sorte qu'ils sont moins sensibles que les nucléons au champ magnétique terrestre. L'existence d'une dissymétrie indique que les nucléons secondaires énergétiques, produits dans une interaction nucléaire, ont une direction voisine de celle du primaire. L'estimation de la dissymétrie, sans tenir compte de la diffusion des nucléons secondaires, donne une valeur beaucoup plus grande que la valeur expérimentale. En supposant un angle moyen de diffusion entre primaires et secondaires et en cherchant les directions des primaires donnant la même valeur de dissymétrie que celle observée, on trouve un angle moyen de diffusion de 17° pour les

nucléons secondaires ayant une énergie entre 30 et 300 Mev et se trouvant après une couche d'air de 9 m d'eau. Pour un parcours d'interaction de 60 gm/cm² d'air, l'angle de diffusion par collision (51) est de l'ordre de $17 \times \sqrt{60}/\sqrt{900}$, ou 4°4, il est voisin de 6°50 (21) déduit de la répartition angulaire.

4. Pour les plaques exposées avec plan vertical, il est plus intéressant de calculer l'intensité verticale absolue à partir des traces qui traversent la section horizontale et se trouvent dans un cône ayant un demi-angle de 60°. A Tamanrasset, nous avons trouvé une intensité de $(1{,}617 \pm 0{,}044) \times 10^{-4}$ par cm²/sec/stérad pour les protons (plus quelques p. 100 de mésons) ayant une énergie jusqu'à 232 Mev ; à Costermansville, nous avons trouvé une intensité de $(2{,}227 \pm 0{,}049) \times 10^{-4}$ pour les protons ayant une énergie jusqu'à 311 Mev. L'intensité des mésons μ lents est $(2{,}4 \pm 0{,}6) \times 10^{-6}$ par gm/sec/stérad à Tamanrasset et $(3{,}4 \pm 0{,}6) \times 10^{-6}$ à Costermansville ; ces valeurs semblent inférieures aux valeurs trouvées au moyen des compteurs. Le spectre des moments des protons calculé jusqu'à une très faible énergie, présente un maximum secondaire dans la région des très faibles énergies correspondant au maximum des branches secondaires sortant d'étoiles, et la partie extrapolée du spectre jusqu'au moment de coupure verticale décroît comme la puissance 2. La perte d'énergie, par ionisation dans l'air, de la composante nucléaire, est évaluée au moyen du spectre ; elle est supérieure à la valeur estimée par Rossi. En ramenant les intensités des protons mesurées à Costermansville, à Tamanrasset et au Mont Ventoux au même niveau (1 600 m), l'effet de latitude pour les protons ayant une énergie jusqu'à 232 Mev est d'environ 2 fois plus petit que pour les neutrons, mais il est 2 à 3 fois plus grand que pour les mésons μ relativistes. L'effet de latitude des nucléons secondaires aux différents points du globe peut être interpolé à l'aide d'une fonction S(E), rendement spécifique. La proportion entre les nucléons secondaires et les primaires cosmiques diminue de 0,6 p. 100 à l'équateur jusqu'au 0,1 p. 100 aux grandes latitudes. A cause de ces grands rapports, les nucléons observés ne peuvent pas être considérés comme résultant uniquement du ralentissement de primaires, sans multiplications en cascades nucléaires dans l'air. Les valeurs de la dissymétrie, déduite de l'effet de latitude, sont comparables à celles qui ont été observées.

BIBLIOGRAPHIE

1. W. H. Barkas, cité par S. Koslov, V. Fitch et J. Rainwater. — *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 291.
2. P. Bassi, C. Manduchi et P. Veronnes. — *Nuo. Cim.*, 1952, **9**, 722.
3. C. Beet, M. Morand et L. Winand. — *C. R. Acad. Sci.*, 1949. **229**, 1227.
4. G. Belliboni et B. Vitale. — *Nuo. Cim.*, 1953, **10**, 72.
5. Brown, Camerini, Fowler, Heitler, King et Powell. — *Phil. Mag.*, 1949, **40**, 862.
6. Critchefield, Ney et Oleksa. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 402.
7. K. R. Dixit. — *Indian J. Phys.*, 1950, **24**, 501.
8. W. H. Fonger. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 351.
9. A. Fréon et Tsai-Chu. — *C. R. Acad. Sci.*, 1949, **229**, 753.
10. M. Friedlander. — Circular de CENR, 1954.
11. E. P. George. — *Progress in Physics*, 1952, 395.
12. P. E. Hodgson. — *Bri. J. Appl. Phys.*, 1952, **3**, 11.
13. L. Janossy. — *Cosmic Rays*, 1948, Oxford, 309.
14. T. H. Johnson et J. C. Street. — *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 381.
15. T. A. Johnson. — *Rev. Mod. Phys.*, 1938, **10**, 194.
16. T. H. Johnson et Barry. — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 219.
17. Kaplon, Peters, Reynolds et Ritson. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 295.
18. L. Landau. — *J. Phys. U. R. S. S.*, 1944, **8**, 201.
19. G. A. Marykyan. — *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1952, **85**, 305.
20. R. P. Michaelis et C. E. Violet. — *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 723.
21. Miller, Henderson, Potter, Todd, Sandstrom, Garrison, Davis et Charbonnier. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 590.
22. Miller, Henderson, Garrison, Potter, Sandstrom et Todd. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 167.
23. Max Morand. — *C. R. Acad. Sci.*, 1949, **228**, 1488.
24. Max Morand. — *Sup. Nuo. Cim.*, 1949, **6**, 403.
25. Max Morand, Y. Avignon, L. van Rossum et R. Desprez. — *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **237**, 1639.
26. Max Morand et Tsai-Chü. — *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **234**, 2534.
27. Max Morand et Tsai-Chü. — *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **235**, 1502.
28. Max Morand et Tsai-Chü. — *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **234**, 1875.
29. A. H. Morrish. — *Phil. Mag.*, 1952, **43**, 533.
30. H. Moucharrafieh et S. Rebaud. — *J. Phys. Rad.*, 1951, **12**, 527.
31. H. Moucharrafieh. — *Thèse Paris*, 1951.
32. N. Page. — *Proc. Phys. Soc. London*, 1950, A **63**, 250.
33. B. Peters. — *Progress in Cosmic Ray Physics*, 1952, 194.
34. G. Puppi et N. Dallaporta. — *Progress in Cosmic Ray Physics*, 1952, 317.
35. B. Rossi et K. Greisen. — *Rev. Mod. Phys.*, 1941, **13**, 240.
36. B. Rossi. — *Rev. Mod. Phys.*, 1948, **20**, 537.
37. B. Rossi. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 606; *Nuo. Cim.*, 1931, **8**, 3; *Rend. Lenci*, 1931, **13**, 47.

38. L. van Rossum, R. Desprez et M. Jannot. — *J. Phys. Rad.*, 1951, **12**, 840.
39. J. A. Simpson. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 1175.
40. J. A. Simpson et W. C. Fagot. — *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 1068.
41. J. A. Simpson, W. Fonger et S. B. Treiman. — *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 934.
42. Sommer, Thomas et Hipple. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 487.
43. C. Stömer. — *Zeit. Astrophys.*, 1930, **1**, 237 ; *Ter. Mag.*, 1932, **37**, 375.
44. S. B. Treiman. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 917.
45. Tsai-Chü et Max Morand. — *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 2211.
46. Tsai-Chü et Max Morand. — *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **237**, 1517.
47. Tsai-Chü et Max Morand. — *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **239**, 415.
48. Tsai-Chü et Max Morand. — *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **237**, 1080.
49. Tsai-Chü et Max Morand. — *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **239**, 1786.
50. Tsai-Chü. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 300.
51. Tsai-Chü et Max Morand. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 513.
52. W. P. Walker. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 687.
53. Whittermore et Shutt. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 940.
54. J. G. Wilson. — *Nature*, 1946, **158**, 415.
55. Winkler, Stix, Dwight et Sabin. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 656.
56. C. M. York. — *Phys. Rev.*, 1950, **85**, 998.

RÉALISATION D'UN TUBE ACCÉLÉRATEUR D'IONS A 700 KV. DÉVELOPPEMENT DES SOURCES D'IONS A ÉLECTRONS OSCILLANTS [1]

Par J. SOMMERIA-KLEIN

Les accélérateurs d'ions constituent des outils indispensables pour un laboratoire de physique nucléaire. Ils sont utilisés, soit pour donner à des noyaux atomiques l'énergie nécessaire à l'obtention de réactions nucléaires par chocs sur d'autres noyaux pris pour cible, soit pour produire des rayonnements servant d'agents de désintégration comme les neutrons et les rayons γ. Ces deux moyens les plus efficaces de dissociation des noyaux, obtenus le plus facilement, par des réactions *d*, *n* et *p*, γ des deutons et des protons lancés sur des cibles en éléments légers (lithium, béryllium, bore).

L'action d'un champ électrique sur l'atome ionisé est le seul moyen connu pour communiquer de l'énergie à un noyau. L'accélérateur à haute tension qui fait « tomber » la particule électrisée d'un potentiel élevé, a été logiquement la première idée. De nombreux dispositifs ont été ensuite imaginés pour s'affranchir de la haute tension en utilisant des champs électriques oscillants synchronisés avec la marche de la particule.

Chacun de ces deux types d'appareils a cependant un domaine d'utilisation bien défini. Les premiers sont relativement limités en énergie, mais sont capables d'accélérer des faisceaux de particules beaucoup plus intenses que les seconds. D'autre part, si les possibilités en énergie des appareils à champs oscillants sont pratiquement illimitées, leur précision est loin d'atteindre celle des accélérateurs à tension constante.

L'équipement d'accélération du Laboratoire de Synthèse atomique est limité, jusqu'à présent, aux appareils à haute tension avec deux installations à 600 et 900 kV (26), (27).

L'installation à 600 kV comprend actuellement un générateur à haute tension (26) et deux tubes accélérateurs qu'il peut alimenter

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris le 20 novembre 1954 pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur.

indifféremment. Le premier tube, qui avait été commandé avec le générateur, par M. Joliot, à la Compagnie Générale de Radiologie, a subi de profondes modifications et a été mis au point après une période relativement longue.

Le travail de plusieurs chercheurs et ingénieurs, dont M. Surugue, alors sous-directeur du Laboratoire, et nous-même, a permis d'acquérir, sous la direction de M. Joliot, l'expérience suffisante pour établir l'avant-projet du deuxième tube, présentant des avantages de principe et de réalisation importants.

La réalisation de celui-ci, qui nous a été confiée, a conduit tout d'abord à l'étude approfondie et la mise au point d'un nouveau principe de générateur d'ions (source d'ions du type Heil) et ensuite, à un travail général sur les sources d'ions.

Les générateurs d'ions à grand rendement qui ont été réalisés peuvent trouver des applications en dehors du domaine des tubes accélérateurs, et notamment dans les séparateurs magnétiques d'isotopes.

Le présent travail comprend les matières suivantes :

Etude des problèmes posés par un tube accélérateur d'ions à haute tension.

Description du premier tube et des raisons qui ont amené la construction du second.

Étude générale des générateurs d'ions conduisant à la conception d'un nouveau principe de source d'ions.

Plusieurs réalisations de ce principe, dont celle utilisée sur le tube accélérateur.

Construction et réalisation des différentes parties du tube accélérateur. Résultats de ses essais.

Problèmes généraux posés par un accélérateur d'ions à haute tension.

Le tube accélérateur est parcouru principalement par deux courants de particules, les ions et les molécules du gaz restées neutres. Les premiers suivent les lois de l'optique électronique et les secondes obéissent à la dynamique des gaz. Ces deux aspects du fonctionnement d'un tube sont tout d'abord étudiés en détail dans ce chapitre.

Après la description sommaire des différentes parties de l'accélérateur, il est étudié certains phénomènes parasites dus au passage des ions dans le tube et à la présence de champs électriques élevés.

Aspects du fonctionnement d'un tube. — ***Dynamique du gaz.*** — La figure 1 montre le schéma simplifié d'un tube accélérateur d'ions. Il

comprend la source d'ions et son système d'alimentation électrique, les électrodes d'accélération (formant aussi le système optique), le dispositif de pompage et la cible.

Le problème de la dynamique du gaz comporte les données suivantes :

D'une part, dans l'enceinte de la source d'ions, une certaine pression est nécessaire pour permettre l'ionisation du gaz ; d'autre part,

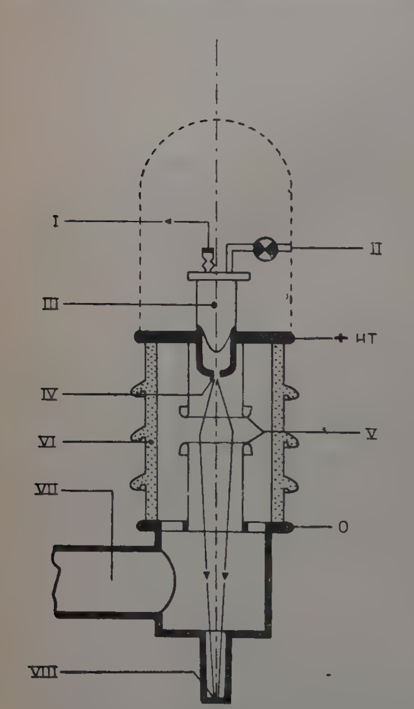


Fig. 1.
Schéma d'un tube accélérateur.

I. Alimentation électrique de la source d'ions.
II. Alimentation en gaz de la source d'ions.
III. Source d'ions.
IV. Ouverture de passage des ions.
V. Lentille d'accélération.
VI. Isolateur.
VII. Canalisation de pompage.
VIII. Cible.

dans l'espace d'accélération, le vide doit être suffisant pour éviter une trop grande probabilité d'ionisation par les différentes particules pouvant être accélérées (ions ou électrons), autrement dit, pour éviter les phénomènes de claquage dus aux gaz résiduels.

La chute de pression entre la source et le tube est réalisée par la circulation du gaz neutre à travers l'orifice de passage des ions percé dans la paroi qui sépare les deux enceintes (ouverture du diaphragme).

Le débit de gaz doit être absorbé à la sortie de la source sous une pression de l'ordre de 10^{-5} mm Hg ; ce qui détermine la vitesse de pompage de l'ensemble de l'installation.

On aboutit en général à des vitesses de pompage relativement

grandes (100 à 1 000 l/seconde), ce qui conduit à des installations d'évacuation importantes.

Il est indispensable de concentrer le faisceau d'ions le plus possible à sa sortie de la source pour permettre de réaliser une ouverture de diaphragme assez petite, ne laissant passer avec les ions qu'une faible proportion de molécules neutres. Le rapport :

$$\frac{\text{courant d'ions}}{\text{courant de molécules consommé}},$$

qui est le rendement gazeux de la source d'ions, mesure la qualité primordiale. C'est, en effet, tout le volume du tube et l'importance de l'installation de pompage qui en dépendent. Le meilleur rendement atteint jusqu'à présent est de l'ordre de 10 p. 100 pour l'hydrogène.

Précisons, dès maintenant, que les caractéristiques des appareils à ions sont indiquées en général pour un fonctionnement en hydrogène.

Optique ionique. — Il s'agit, du point de vue optique, d'obtenir un

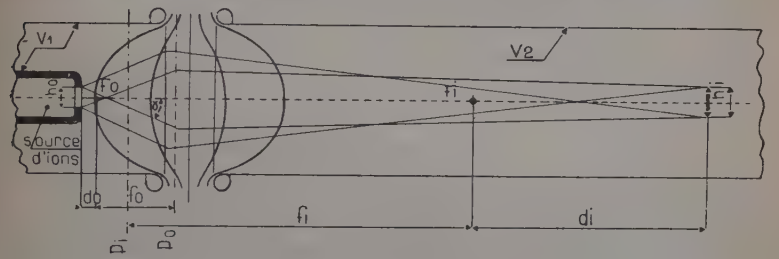


Fig. 2. — Schéma optique d'un tube accélérateur.

faisceau d'ions de section donnée sur la cible, à une distance donnée de la source. Les limites inférieure et supérieure de cette section sont imposées par l'échauffement admissible de la cible par unité de surface et par la finesse demandée du point d'impact des ions.

D'autre part, les ions sortant de la source forment, en général, un faisceau dont la largeur à l'origine est égale à celle de l'ouverture du diaphragme (h_0) et dont l'angle d'ouverture (α) dépend de l'optique interne de la source. L'énergie de ce faisceau forme un spectre de largeur variable suivant le type de la source d'ions.

Le schéma optique le plus simple d'un tube accélérateur est représenté par la figure 2.

On voit le diaphragme de la source et les électrodes schématisées d'une lentille électrostatique ainsi que quelques équipotentielles du champ accélérateur (L'échelle des distances verticales est choisie plus

grande que celle des distances horizontales). C'est l'image de l'ouverture du diaphragme qui est formée sur la cible.

Prenons comme potentiel O celui de l'équipotentielle interne de la source de laquelle partent les ions ayant l'énergie moyenne du spectre. Appelons V_1 le potentiel commun du diaphragme et de la première électrode (V_1 varie de quelques milliers de volts à quelques dizaines de milliers, suivant le type de source), V_2 le potentiel commun de la deuxième électrodre et de la cible.

Pour les ions ayant l'énergie moyenne du spectre, P_0 et P_i sont les plans principaux objet et image.

Il existe des recueils de courbes donnant les caractéristiques optiques des lentilles électrostatiques de formes courantes (4), (5). Pour des formes s'écartant des cas particuliers, il est possible de les déterminer d'après une carte d'équipotentielles, établie à la cuve rhéographique.

L'ouverture du diaphragme constitue un « objet » de hauteur h_0 et son image nette, de hauteur h_i, doit être obtenue sur la cible. Soient f_0 et f_i les distances focales objet et image ; d_0 et d_i les distances entre l'objet et le foyer objet et l'image et le foyer image. On connaît de plus les relations simples suivantes ;

$$\frac{f_i}{f_0} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1/2}$$

$$\frac{h_i}{h_0} = \frac{d_i}{f_i} = \frac{f_0}{d_0} = a \qquad \text{(grossissement).}$$

Dans le cas courant des cylindres coaxiaux, lorsque $\frac{V_2}{V_1}$ augmente, f_i diminue et tend vers une limite de l'ordre de 1,8 diamètre tandis que f_0 tend vers 0. La limite correspond à la « lentille cathodique » où l'énergie d'entrée (V_1) est très petite par rapport à l'énergie de sortie (V_2).

La valeur du rapport $\frac{V_2}{V_1}$ caractérise le système optique du tube accélérateur. Dans le cas de la « lentille cathodique » le réglage de l'image n'est pas influencé par la tension d'accélération dans de grandes limites. Ceci est obtenu dans les tubes constitués d'étages d'accélération élevés et peu nombreux.

Pour les très grandes énergies, on tend plutôt à réaliser un grand nombre d'étages à faible tension, permettant une répartition plus régulière du potentiel le long de l'isolant. Dans ce cas on aboutit, pour la première lentille, à un petit rapport V_2/V_1 et à des distances focales plus grandes(variant rapidement avec la tension d'accélération.) On est ainsi obligé de prévoir un réglage indépendant pour la tension de la première lentille afin de réaliser la « mise au point » quelle que soit la tension totale d'accélération.

Remarquons que dans un système à étages multiples, la première lentille est pratiquement seule responsable de l'optique générale ; les autres lentilles, de rapports V_2/V_1 beaucoup plus petits (environ 2, 3/2, 4/3, etc.) ont des convergences très faibles.

Pour $V_2/V_1 = 2$ et pour une lentille cylindrique, on a déjà $f_i = 14$ D (D : diamètre des cylindres) ; tandis que $f_i = 1{,}8$ D pour la lentille cathodique.

Les lentilles classiques sont pratiquement sans effet lorsque le faisceau d'ions a déjà atteint une énergie élevée, mais il a été dernièrement imaginé un nouveau dispositif qui agit magnétiquement ou électrostatiquement sur une grande longueur du faisceau (4), (11) et qui permet une véritable canalisation de celui-ci. Ce dispositif peut permettre dans certaines limites le réglage de la concentration sur la cible sans agir sur la première lentille.

Remarquons que, si la section du faisceau d'ions ne doit pas être trop petite sur la cible pour éviter un échauffement exagéré lors de la pleine puissance, il peut être utile de rendre la surface d'impact la plus petite possible avec un fonctionnement à puissance réduite. Comme la grandeur de l'image est directement proportionnelle à celle de l'ouverture du diaphragme, il est indispensable de rendre celle-ci la plus petite possible. La finesse de l'optique ionique du tube dépend de la finesse du faisceau d'ions à sa sortie de la source. On retrouve ici la même condition que celle imposée pour la dynamique du gaz.

Remarquons aussi que l'image n'est réglée que pour l'énergie moyenne V_1 du spectre des ions à la sortie de la source. Si la largeur du spectre est grande par rapport à son énergie moyenne, il est impossible de concentrer correctement le faisceau d'ions sur la cible, une partie des ions va même frapper les électrodes d'accélération et compromet le bon fonctionnement du tube, comme nous le verrons plus loin.

Étude des différentes parties du tube accélérateur. — ***Source d'ions.*** — La source d'ions est l'organe essentiel du tube accélérateur. Les qualités d'un tube dépendent presque exclusivement de celles de sa source d'ions. Nous étudierons en détail, au chapitre suivant, les problèmes posés par celle-ci et les différentes réalisations existantes.

Les caractéristiques suivantes d'une source d'ions commandent le fonctionnement du tube accélérateur :

Intensité du courant d'ions,
Energie de sortie des ions,
Largeur du spectre d'énergie,
Dimensions de l'ouverture du diaphragme,
Rendement gazeux : $\dfrac{\text{débit d'ions}}{\text{debit total de molécules}}$.

Rendement électrique : puissance électrique dépensée pour l'ionisation par unité d'intensité du courant d'ions.

L'intensité d'ions détermine la puissance à haute tension à fournir au tube. Il faut tenir compte pour cette dernière d'un courant d'électrons inverse provenant de l'émission secondaire des électrodes frappées par les ions mal focalisés. Ce courant dépend de nombreux facteurs dont nous parlerons plus loin.

L'énergie de sortie des ions et l'ouverture du diaphragme déterminent, comme nous l'avons vu, l'optique du tube.

Le spectre d'énergie est responsable de la précision de focalisation du faisceau ionique sur la cible ainsi que des phénomènes parasites dus à l'impact d'ions sur les électrodes ou les isolants.

Nous avons déjà vu l'importance du rendement gazeux.

Le rendement électrique intervient dans le problème technique de la transmission d'énergie à un système isolé porté à haute tension. La transmission d'une puissance importante nécessite, soit un dispositif mécanique, soit un transformateur à grand isolement ; tandis que pour des faibles puissances, l'utilisation de batteries d'accumulateurs est une solution très simple.

Electrodes d'accélération. — Indépendamment des formes imposées par l'optique ionique, les électrodes doivent réunir certaines conditions au point de vue de la « tenue » de la tension et des phénomènes électroniques secondaires.

L'expérience montre qu'il existe des phénomènes de décharge entre électrodes, même pour des pressions de gaz suffisamment basses, pour que l'hypothèse de l'ionisation de celui-ci soit écartée. Nous avons vu, en effet, qu'il est facile d'obtenir une pression de gaz assez basse pour que la probabilité d'ionisation d'un ion ou d'un électron soit inférieure à 1 le long du plus grand parcours possible dans le tube.

L'émission froide due à des gradients très élevés à la surface du métal ne suffit pas à expliquer les décharges observées qui sont très intenses et semblent provenir plutôt d'un processus d'avalanche comme dans les décharges gazeuses autonomes.

Trump et van de Graaff (37) ont étudié les amorçages de décharges dans le vide pour des tensions de 50 à 700 kV. Ils ont montré que le déclenchement de la décharge dépend non seulement du gradient, mais aussi de la tension totale.

Par exemple, pour l'acier et sous 20 kV, l'amorçage se produit avec un gradient de 3 000 kV/cm ; tandis que sous 650 kV, il n'est possible de supporter que 100 kV/cm (fig. 3).

Les auteurs ont imaginé le processus suivant :

1 électron arraché à la cathode libère A ions du métal de l'anode et C photons.

1 ion accéléré libère B électrons secondaires sur la cathode.
1 photon libère D électrons.

Chaque électron primaire déclenche donc : (AB + CD) électrons secondaires. Si AB + CD > 1, il y a amorçage.

L'ionisation du métal d'anode par un électron est d'autant plus grande que son énergie est élevée, ce qui explique l'influence prépondérante de la tension totale.

Nous avons très bien observé au cours de nos essais le transport du métal d'anode sur la cathode. Celle-ci se trouve recouverte d'un grand nombre de petits points de la couleur du métal anodique, tandis que l'on observe nettement les arrachements de matière de l'anode.

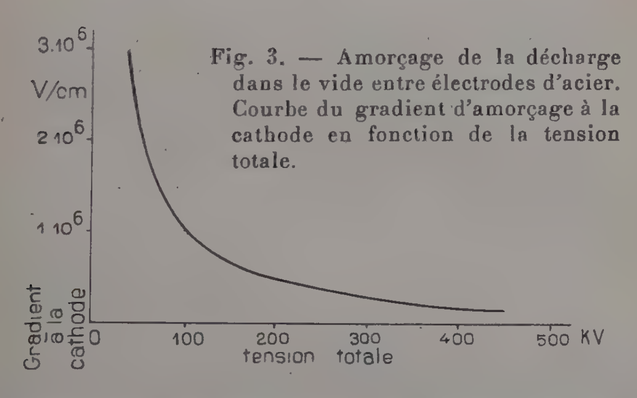


Fig. 3. — Amorçage de la décharge dans le vide entre électrodes d'acier. Courbe du gradient d'amorçage à la cathode en fonction de la tension totale.

Peu de mesures ont été effectuées sur les coefficients A, B, C et D. Indépendamment de la nature du métal, ils dépendent de nombreux facteurs, comme l'énergie des particules et le gradient de potentiel à la surface. A est relativement petit (de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2}) tandis que B peut atteindre des valeurs très élevées (jusqu'à 100 à 200). A semble être particulièrement grand pour les métaux légers et fusibles comme l'aluminium. Ce métal doit être proscrit pour les anodes. L'acier inoxydable ou le cuivre chromé semblent très favorables.

Le coefficient B, qui n'est autre que le facteur d'émission électronique secondaire des ions, a été plus étudié, quoique les différents auteurs donnent des résultats peu concordants (22). Nous insisterons particulièrement sur ce coefficient qui intervient aussi pour la formation du courant d'électrons inverse dans le tube accélérateur.

Les mesures effectuées jusqu'à présent n'étaient pas réalisées dans les conditions existant dans un tube accélérateur, c'est-à-dire, avec un champ électrique intense à la surface de la cathode. L'émission secondaire augmente très rapidement avec le champ extracteur. Nous

avions déjà constaté, dans les tubes accélérateurs, des courants inverses d'électrons beaucoup plus importants que ceux que l'on aurait pu prévoir d'après les facteurs d'émission secondaire normalement admis. Webster, van de Graaff et Trump ont, en effet, publié récemment une étude sur l'influence du champ extracteur à la cathode (40), qui permet d'expliquer aisément les phénomènes déjà constatés. Les mesures ont été effectuées avec des ions d'hydrogène (H_1^+ et H_2^+) accélérés sur une cathode en acier.

B atteint 10 pour des ions H_2^+ et pour un champ de 225 kV/cm, alors que l'on admettait jusqu'à présent qu'il ne dépassait guère 2 à 3. B augmente avec la masse des ions incidents.

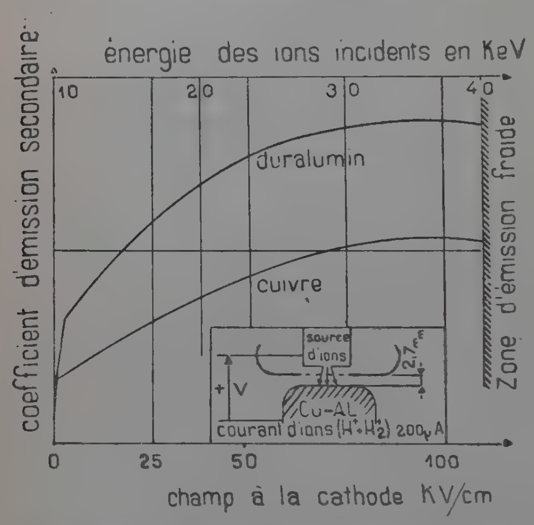


Fig. 4. — Electrons secondaires dus au bombardement du cuivre et du duralumin par des ions d'hydrogène.

Il n'a pas été donné d'explication précise de ce phénomène ; on a cependant supposé que pour des champs extracteurs faibles, l'émission électronique était en régime de charge d'espace. Mais la loi de variation de l'intensité électronique suivant la puissance 3/2 du champ n'est pas vérifiée.

Nous avons tracé les courbes du facteur d'émission secondaire en fonction du champ cathodique pour le cuivre et le duralumin, bombardés par des ions d'hydrogène (mélange de H_1^+ et de H_2^+) (fig. 4). Le montage sommaire utilisé ne permettait pas de maintenir constante l'énergie des ions, mais il est cependant possible d'avoir une idée de la forme des courbes à énergie constante et surtout de la variation du facteur d'émission avec la nature du métal de la cathode.

La montée des courbes est très rapide au début et pourrait correspondre à la loi du régime de charge d'espace (puissance 3/2 du champ) mais on observe très rapidement un phénomène de saturation

analogue à celui de l'émission thermionique (loi de Schottky) (18). L'émission secondaire due aux ions est, peut-être, d'origine thermionique. L'énergie des ions se transmet, en effet, de préférence aux atomes du métal et il y a élévation de température locale.

L'effet de la nature du métal sur le facteur d'émission secondaire ne semble pas avoir été étudié systématiquement jusqu'à présent. On admet le plus souvent l'analogie avec l'émission secondaire due au bombardement d'électrons, c'est-à-dire une émission plus intense pour les métaux lourds (22, 38).

Nous relevons, en effet, la phrase suivante dans un article de Chick et Miranda (9) sur les essais d'un tube accélérateur d'ions : « l'aluminium a été utilisé pour son faible coefficient d'électrons secondaires ».

Ceci étant en contradiction avec ce que nous avons constaté au cours d'essais sur les tubes accélérateurs et les sources d'ions, nous avons été amenés à effectuer les mesures dont les résultats sont représentés par les courbes de la figure 4 publiées récemment (28). Il existait déjà quelques résultats fragmentaires qui semblent concorder avec les nôtres (10, 22). Nous concluons qu'en général l'émission secondaire, due aux ions, varie en sens inverse de celle due aux électrons, en fonction du numéro atomique (Pour les ions, émission plus grande avec les métaux légers). Remarquons que le magnésium a été employé comme cathode froide de préférence aux autres métaux pour obtenir des décharges autonomes stables, sous basse pression, notamment dans une source d'ions (21).

Remarquons aussi que les phénomènes relatifs aux ions peuvent être faussés par la couche superficielle d'oxyde ou d'impuretés. Les ions sont en effet beaucoup moins pénétrants que les électrons et leurs effets se produisent dans une couche beaucoup plus mince. Nous pensons, à ce sujet, que l'utilisation d'un faisceau d'ions d'hydrogène relativement intense (200 μA) provoque la réduction de la couche d'oxyde ainsi qu'un dégazage efficace de la surface.

Cette différence de comportement des électrons et des ions peut-elle s'expliquer de la manière suivante ?

Les électrons incidents agissent directement sur les électrons du métal. Les métaux lourds sont plus riches en électrons, donc plus émissifs. L'influence du travail de sortie de l'électron (plus grand pour les métaux lourds) n'est pas grande, étant donnée la faible valeur de celui-ci par rapport à l'énergie transmise par l'électron incident.

Les ions incidents agissent sur les atomes du métal et ionisent celui-ci par élévation locale de température. D'une part, la transmission d'énergie est moins bonne avec les métaux lourds (pour des ions incidents légers, comme l'hydrogène). D'autre part, l'énergie transmise indirectement aux électrons étant faible, l'influence du travail de sortie est prépondérante.

Il résulte, de toutes les considérations précédentes, que les métaux légers sont à proscrire des électrodes du tube accélérateur aussi bien au point de vue des coefficients A et B de la théorie de Van de Graaff qui commandent le processus de décharge, que du courant d'électrons secondaires provoqué par les chocs sur les électrodes des ions mal focalisés du faisceau accéléré.

Isolement des électrodes. — L'isolement des électrodes est en général assuré par des cylindres en porcelaine ou en verre. La porcelaine donne, de beaucoup, les meilleurs résultats.

Pour les tubes dans l'air, la longueur est imposée par la rigidité de la surface externe de l'isolant ; il est utile de prévoir des ailettes pour augmenter la ligne de contournement de l'étincelle. Pour les tubes plongés dans un fluide isolant (huile ou gaz sous pression), il est possible de raccourcir la longueur isolante à tel point que l on est limité par la rigidité de la surface interne (7).

Il semble préférable de fractionner le tube le plus possible avec fixation extérieure du potentiel de chaque élément. Il est cependant possible de réaliser des éléments jusqu'à 300 kV. Dans ce dernier cas, la répartition du potentiel le long de la surface interne de l'isolant présente certaines difficultés, du fait de charges locales à haut potentiel, apportées par des ions ou des électrons qui ont tendance à percer l'isolateur. Nous avons constaté que la mise en place de quelques anneaux métalliques, isolés et placés aux points les plus exposés, suffisaient à remédier à cet inconvénient.

Résumé des conditions à réaliser dans un tube accélérateur. — Les conditions permettant d'obtenir les qualités demandées généralement à un tube accélérateur peuvent se résumer comme suit :

Concentration du faisceau d'ions au maximum à la sortie de la source d'ions pour réduire au minimum le passage de gaz neutre dans le tube et pour permettre la réalisation d'une optique ionique suffisamment fine.

Faible pression dans la source d'ions pour éviter une installation de pompage excessive.

Largeur de bande d'énergie, à la sortie de la source d'ions, petite par rapport à l'énergie moyenne, pour éviter les aberrations chromatiques du système optique et la mauvaise définition de l'énergie après accélération.

Faible consommation d'énergie électrique de la source permettant de simplifier ou de supprimer le système de transmission d'énergie à grand isolement.

Electrodes réalisées en métaux lourds (cuivre, acier inoxydable) pour limiter l'émission secondaire et les possibilités d'amorçage électrique.

Isolateurs en porcelaine avec anneaux intérieurs répartiteurs de potentiel dans les cas d'étages d'accélération élevés.

Cible propre et adhérente au support, obtenue de préférence par vaporisation sous vide.

Ajoutons qu'une particule matérielle lancée est d'autant plus efficace, au point de vue des réactions nucléaires, que son énergie spécifique (par unité de masse) est grande ; il y a donc intérêt à la charger le plus possible avant de la soumettre au champ électrique. Une qualité essentielle de la source d'ions est donc un bon rendement en ions atomiques (cas de l'ionisation des corps diatomiques comme l'hydrogène et le deutérium).

Projet d'étude d'un nouvel accélérateur d'ions au laboratoire de synthèse atomique. Choix d'une source d'ions.

Les inconvénients du premier tube accélérateur à 600 kV du Laboratoire viennent en grande partie de sa source d'ions.

On est conduit à étudier les problèmes généraux posés par une source d'ions et à choisir, parmi les différents types existant, un principe de source qui pourrait être éventuellement perfectionné.

Premier tube accélérateur à 600 kV. Inconvénients. Projet du second tube. — Ce tube est équipé d'une source d'ions du type « Oliphant » dont il sera parlé en détail plus loin. L'ionisation du gaz est obtenue dans une décharge à haute tension (50 000 V) sous une pression relativement élevée ($5 \cdot 10^{-2}$ mm Hg).

La concentration des ions à la sortie de la source est bonne, mais la largeur de la bande d'énergie est de l'ordre de grandeur de l'énergie de sortie (50 000 V).

L'accélération s'effectue en deux cascades de 300 kV chacune. Le rapport des potentiels de la première lentille varie entre $300\,000/50\,000 = 6$ et une valeur très grande suivant l'énergie des ions considérés ; ce qui donne pour une lentille cylindrique une distance focale image variable de 10 à 1,8 diamètres (33, 44). La focalisation du faisceau ionique est réglée pour l'énergie moyenne, de sorte qu'une partie importante des ions n'est pas focalisée et vient frapper les électrodes. Ceci est une cause importante du mauvais fonctionnement du tube, indépendamment de la mauvaise définition de l'énergie ; il y a formation d'électrons secondaires, échauffement des anodes avec formation de rayons X pénétrants et amorçage de décharges.

La production d'ions atomiques est relativement faible (50 p. 100 pour l'hydrogène).

La pression élevée de la source d'ions conduit à un mauvais vide dans le tube.

La puissance électrique nécessaire à l'ionisation, qui est de l'ordre de 1 kW, doit être transmise par un dispositif très encombrant (moteur, arbre isolant, alternateur).

La réalisation du second tube consistait donc principalement à choisir et mettre au point une source d'ions possédant les qualités déterminées au chapitre premier.

Le dispositif d'accélération n'a pas lieu d'être très différent de celui du premier tube. Nous le décrirons en détail à la fin de notre exposé.

Problèmes posés par une source d'ions. — Ce paragraphe est extrait d'une de nos publications antérieures (29).

Une source d'ions a deux fonctions distinctes, l'ionisation du gaz et l'extraction des ions. L'ionisation s'opère dans une enceinte appropriée (chambre d'ionisation), soit par impact d'électrons, soit par champ électro-magnétique à haute fréquence.

Dans le cas de l'impact d'électrons, le rendement d'ionisation $\left(\frac{\text{courant ionique produit dans la chambre}}{\text{courant électronique}}\right)$ caractérise l'efficacité du système d'ionisation de la source d'ions.

L'extraction des ions est réalisée par une électrode placée en face d'une ouverture de la chambre d'ionisation et polarisée négativement par rapport à cette dernière. Le champ extracteur, ainsi réalisé, pénètre dans l'espace ionisé.

Cette efficacité est d'autant plus grande que l'action du champ extracteur a lieu sur une grande partie de la chambre d'ionisation.

Le rendement électrique total défini au chapitre premier, peut aussi se définir par le produit des deux rendements précédents.

Le rendement gazeux dépend de la concentration des ions, à leur sortie de l'enceinte de la source.

Remarquons que, dans la plupart des sources d'ions, l'étude de la fonction concentration ne semble pas avoir été nettement séparée de celle de la fonction extraction. Ce sont cependant deux fonctions très distinctes, qui doivent être considérées indépendamment l'une de l'autre.

Différents principes de sources d'ions. — La figure 5 indique schématiquement les différents principes de sources d'ions existant.

— Source du type « Oliphant » (Réf. 24, fig. 5*a*). Décharge sous plusieurs dizaines de kilovolts entre l'anode *a* et la cathode *c*.

Pression de fonctionnement : $5 \cdot 10^{-2}$ mm Hg.

Les ions sont concentrés sur le diaphragme. Le spectre d'énergie est considérablement étalé (40 kV).

— Source d'ions à arc capillaire (Réf. 20, fig. 5*b*).
— Source à décharge transversale (Réf. 39, fig. 5*c*).

La cohésion du flux électronique est obtenue par un champ magnétique.

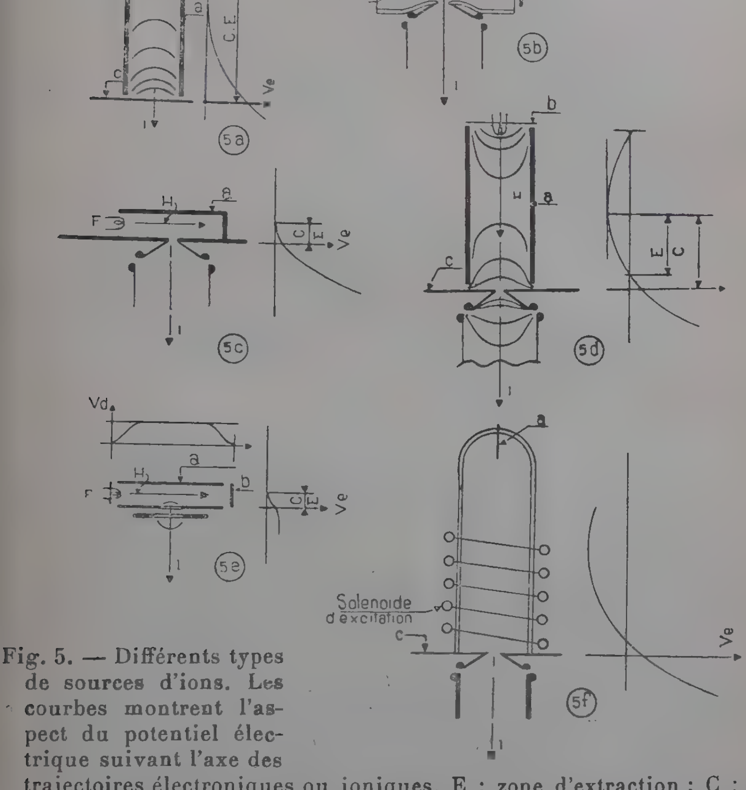


Fig. 5. — Différents types de sources d'ions. Les courbes montrent l'aspect du potentiel électrique suivant l'axe des trajectoires électroniques ou ioniques. E : zone d'extraction ; C : zone de concentration ; H : champ magnétique ; I : direction des trajectoires ioniques ; F : filament chauffé ; *a* : anode du circuit de décharge électronique. Les traits pleins représentent des parois conductrices. Les doubles traits sont des parois isolantes.

— Sources à électrons oscillants des types Finkelstein (Réf. 16, 19, 21, 41, fig. 5*d*) et Heil-von Ardenne (Réf. 2, 17, fig. 5*e*).

Les électrons oscillent dans la chambre anodique *a*, entre deux électrodes placées au même potentiel. Ils peuvent être émis, soit par une cathode chaude, soit par une cathode froide.

Pression de fonctionnement : 5.10^{-3} mm Hg.

Source à haute fréquence (Réf. 3, 23, 36, 35, 42, fig. 5*f*)

La chambre d'ionisation est une ampoule de verre entourée d'un solénoïde parcouru par un courant à haute fréquence (10 à 100 MC/sec).

Remarque. — Dans ces sources d'ions, la partie de la chambre d'ionisation, intéressée par le champ extracteur, est très petite, sauf pour les sources « Oliphant » et « Heil-von Ardenne ».

Choix de la source d'ions Heil-Von Ardenne. — La source Heil-von Ardenne a paru l'une des plus aptes, après, toutefois, d'importants perfectionnements, à pouvoir remplir les conditions qui ont été fixées pour le fonctionnement sur un tube accélérateur.

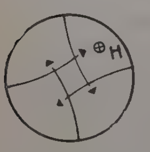


Fig. 6. — Aberration magnétique dans la source d'ions « Finkelstein ».

Sa chambre d'ionisation de dimensions extrêmement réduites et la forme en nappe mince de la décharge, permettaient de prévoir une action efficace de l'extraction sur une grande portion du volume ionisé et par suite un très bon rendement d'extraction.

La puissance nécessaire à l'ionisatian indiquée par les auteurs était plus faible que pour tous les autres types de source et permettait de prévoir un système complètement isolé pour sa fourniture (piles ou accumulateurs).

Le dispositif de concentration des ions était à créer complètement, mais il a paru réalisable après quelques mises au point.

Principe de la source d'ions « Heil-von Ardenne ». Résultats obtenus par les auteurs.

La figure 7 donne les dimensions principales de cette source.

L'ouverture de la chambre d'ionisation en forme de fente ou circulaire est relativement grande. Le potentiel le long des trajectoires ioniques et électroniques a les formes représentées sur la figure 5*c*.

Le mémoire de Heil (17) indique les courbes du courant d'ions en fonction de la tension d'extraction pour différentes valeurs du champ magnétique. Le courant maximum varie de 500 à 1 250 μA ; pour des champs respectifs de 500 à 6 000 gauss (courant électronique, 7 mA ; tension d'extraction optima, 500 V).

Le rendement au point de vue de la consommation de gaz est indiqué égal à 1 p. 100 ; mais les pressions correspondantes dans la

chambre d'ionisation et dans l'enceinte de l'appareil utilisateur ne sont pas données avec précision.

Remarquons qu'il n'a pas été prévu de cloisonnement entre ces deux enceintes et qu'il est facile, même dans ce cas, d'obtenir un rendement de 100 p. 100 si les pressions sont égales de part et d'autre.

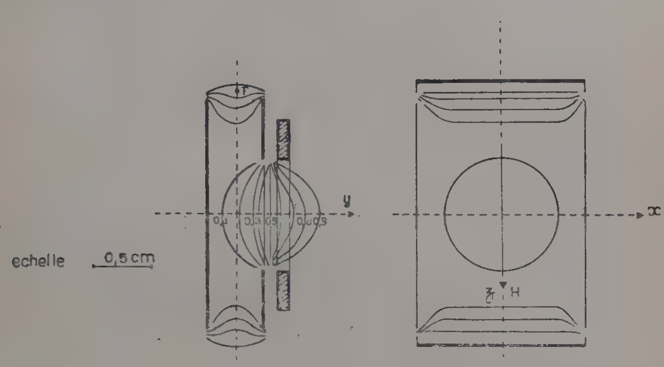


Fig. 7. — Schéma de la source « Heil ».

Processus d'extraction des ions. — La figure 9 indique schématiquement le dispositif d'extraction. Les ions formés dans l'espace du champ extracteur sont sans vitesse initiale. Si le champ électrique était uniforme, ils décriraient des cycloïdes (cas particulier de la trajectoire de la figure 8) situées dans des plans perpendiculaires à H. La longueur d'une arche serait d'environ 100 cm pour H = 700 G et E = 800 V/cm, alors que pour les électrons, elle serait de 0,056 cm.

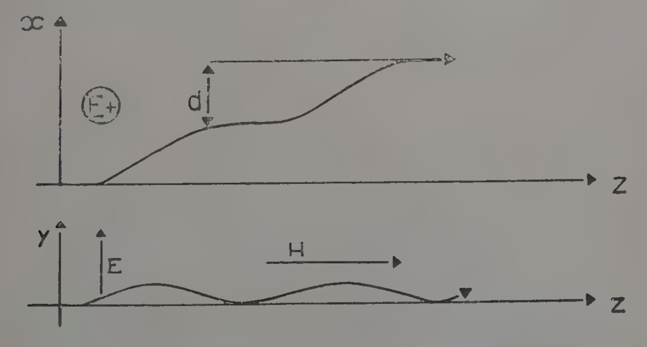


Fig. 8. — Trajectoire d'une particule chargée dans des champs électrique et magnétique croisés.

On voit que dans le cas des électrons, les dimensions des arches

décrites sont négligeables par rapport à celles des champs croisés, tandis que pour les ions, ce sont les dimensions des champs qui sont négligeables par rapport à celles des arches. Les électrons soumis au champ extracteur sont pratiquement emprisonnés dans le champ magnétique tandis que les ions sortent facilement de la boîte en subissant une légère déflexion.

Il a été mentionné à propos de cette source d'ions (Réf. 19, p. 219)

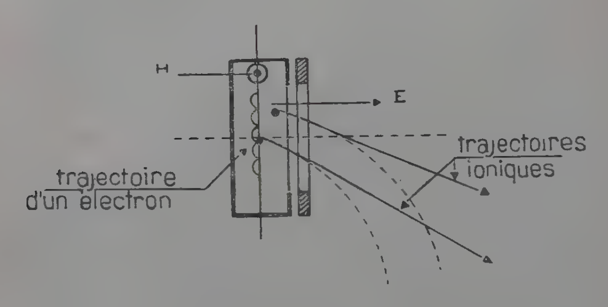


Fig. 9. — Trajectoires électroniques et ioniques dans la source « Heil ».

que le champ extracteur déforme la surface du plasma sans y pénétrer et que les ions sortent de celui-ci par un phénomène d'évaporation ». Mais nous voyons que le plasma peut subsister, même dans l'espace du champ, puisque les électrons, qui en sont la genèse, peuvent y pénétrer. C'est donc bien dans un volume et non sur une surface qu'agit l'extraction.

Examinons maintenant les facteurs qui déterminent l'intensité du courant d'ions total extrait. Les deux réflecteurs qui sont polarisés négativement par rapport à la chambre, comme l'électrode d'extraction, provoquent aussi une extraction des ions.

Le volume du plasma se trouve partagé en zones d'influence schématisées par les réseaux de surfaces équipotentielles de la figure 7. Le courant d'ions total produit dans la chambre se partage entre l'extraction utile et les réflecteurs, suivant l'importance relative des volumes d'influence tant que les charges d'espace ne limitent pas les courants.

La densité limite maximum de courant extrait d'une surface plane, par une électrode plane située à une distance d, est donnée par la loi de Langmuir :

$$j = \frac{1}{9\pi}\left(2\frac{e}{m}\right)^{\frac{1}{2}} V^{\frac{3}{2}} d^{-2} \text{ U. E. S.}$$

j : densité de courant,

$\frac{e}{m}$: rapport de la charge à la masse des particules transportant le courant,

V : différence de potentiel entre la surface émissive et l'électrode.

En supposant le champ d'extraction uniforme, on peut calculer avec une grossière approximation le courant d'ions maximum qu'il est possible d'extraire avec une tension donnée.

Prenons comme distance d la longueur suivant l'axe du réseau d'équipotentielles entre 0,1 et 0,9 (fig. 7).

On trouve pour des ions atomiques d'hydrogène :

$$j \text{ A/cm}^2 = 0{,}85 \,.\, 10^{-7} \, V^{3/2} \qquad \text{V étant en volts,}$$

et pour une section de 1 cm de diamètre :

$$I_{i \text{ limite}} = 0{,}64 \,.\, 10^{-7} \, V^{3/2}.$$

Pour V = 800 V :

$$I_{i \text{ limite}} = 1{,}43 \,.\, 10^{-3} \text{ A}.$$

I varie comme l'inverse du carré de la masse des particules ; ainsi, pour un fonctionnement en deutérium, l'intensité limite serait de $1{,}01 \,.\, 10^{-3}$ A.

Lorsque la tension V croît, le courant extrait suit, soit la loi de partage des zones d'influence, soit la loi de Langmuir, si la production d'ions est suffisante. Mais le champ extracteur produit une déflexion des trajectoires électroniques (fig. 8) tendant à diminuer le facteur d'oscillation. Lorsque ce deuxième effet devient prépondérant par rapport au premier, le courant passe par un maximum et décroît.

Etude expérimentale d'une source d'ions du type Heil. Nécessité de modifier son optique ionique.

Nous avons été amenés dès le début de nos expériences à considérer que les travaux de Heil et Von Ardenne ne constituaient que des essais préliminaires d'un principe de source d'ions susceptibles, d'ailleurs, de donner des résultats très intéressants.

Il est décrit dans ce chapitre l'installation et les méthodes de mesures utilisées pour l'étude expérimentale des sources d'ions à électrons oscillants. Il est indiqué les principaux résultats de mesures sur une source conforme à celle de Heil pour montrer la nécessité de modifier son optique ionique.

Installation d'essais. Procédés de mesures. — ***Installation de vide.*** — Elle comprend une pompe à palettes, une pompe à vapeur d'huile de 100 l/s, une vanne de 120 mm d'ouverture et se termine par un plateau horizontal sur lequel peut être monté une cloche ou un manchon de verre de grand diamètre. Une jauge d'ionisation est placée immédiatement au-dessous du plateau.

Circuits électriques d'alimentation et de mesures. — La figure 10 indique tous les détails de l'installation.

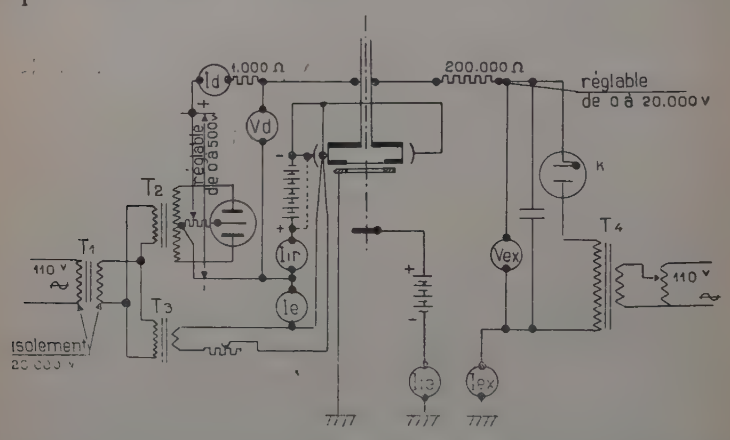


Fig. 10. — Schéma des circuits électriques pour les essais de sources. La polarisation des réflecteurs n'est utile que pour les mesures spéciales du chapitre VI.

Montage expérimental pour les sources du type « Heil-von Ardenne ». — La figure 1 de la planche I en indique une vue d'ensemble. Les électrodes relatives à la décharge ionisante sont montées sur un socle cylindrique en laiton, par l'intermédiaire de supports, traversées en verre-covar, isolés pour 15 000 V environ. Le filament en tungstène de 15/100 mm a une longueur de 2 cm. L'ensemble est placé dans l'entrefer d'un aimant, dont le champ peut se régler en « shuntant » une partie de son circuit magnétique par des pièces de fer. Le champ maximum est de 15 000 gauss, pour un entrefer de 3 cm de longueur.

L'électrode d'extraction, toujours reliée à la terre est montée sur un chapeau qui coiffe l'ensemble de la source et permet d'y maintenir éventuellement une pression supérieure à celle de l'enceinte à vide. On voit sur la photographie ce chapeau posé sur le socle de l'aimant.

L'extraction des ions se fait vers le haut. L'ensemble de l'aimant et de la source est placé dans la cloche à vide. On peut ainsi observer

facilement la forme du faisceau d'ions, qui est suffisamment lumineux dans la pression de l'enceinte. Celui-ci est reçu sur une plaque métallique connectée au circuit de mesure et polarisée positivement d'une centaine de volts par rapport à la terre pour arrêter les électrons secondaires.

Le gaz à ioniser est emmaganisé dans un ballon de verre et le réglage de son débit est effectué à l'aide d'un robinet à aiguille.

Procédés de mesures. — Indépendamment des quantités électriques qui sont mesurées avec les appareils représentés sur le schéma, il est indispensable de connaître à chaque instant le débit de gaz, les pressions dans la source et à l'extérieur.

La jauge d'ionisation indique avec une bonne précision la pression à l'extérieur de la source, quel que soit le débit de gaz. Elle est, en effet, placée à peu de distance de celle-ci et dans une canalisation de très grand diamètre (200 mm). Nous l'avons étalonnée en hydrogène à l'aide d'une jauge de Mac Leod. Ses indications sont proportionnelles à la pression dans les limites normales d'utilisation avec un coefficient de 3.10^{-5} mm Hg/μA (jauge de la Compagnie de Radiologie ; courant ionisant : 20 mA). Remarquons que ce coefficient est très différent de ceux donnés généralement pour l'air ou d'autres gaz et que d'importantes erreurs dans les mesures de pression semblent avoir été commises dans certains Mémoires où les auteurs ont probablement utilisé des coefficients moyens.

Les électrodes de la source ont été utilisées pour mesurer la pression dans la chambre d'ionisation.

Pour chaque montage faisant intervenir une résistance différente au passage du gaz, entre l'enceinte de la source et le banc de pompage, on a tracé une courbe de la pression dans la source en fonction de la pression dans le banc, l'arrivée de gaz se faisant normalement dans la chambre d'ionisation. La pression dans la source a été ramenée en μA de la jauge d'ionisation conventionnelle.

La jauge d'ionisation a été également étalonnée en débit de gaz. Les variations de pression au-dessus du vide limite sont proportionnelles au débit de gaz (mesuré, par exemple, en centimètres cubes par heure, à la pression atmosphérique) ; elles sont dues, en effet, au passage du gaz dans la résistance du circuit de pompage. Le débit de gaz à la pression atmosphérique a été mesuré par la vitesse de bulles d'huile dans un tube capillaire calibré (Coefficient de proportionnalité pour notre installation : 11,6 cm^3/heure μA d'H à la pression atmosphérique).

De cette dernière donnée et du coefficient d'étalonnage de la jauge (3.10^{-5} mm Hg/μA) on peut déduire la vitesse de pompage de l'installation, pour l'hydrogène. On trouve 88 l/seconde.

Reproduction de la source « Heil-von Ardenne » originale. Mesures. — Une réalisation de la source conforme à la description de ses auteurs était indispensable pour constituer le point de départ de nos expériences.

Avant de réaliser l'aimant de 1 500 gauss, représenté sur la photographie, nous ne disposions que d'un aimant de 750 gauss, qui nous a servi à effectuer les premières mesures.

Malgré l'augmentation du rendement d'ionisation avec le champ magnétique mise en évidence par Heil, nous n'avons pas cru intéressant d'utiliser un champ élevé obligeant à employer un électro-aimant et à consommer une énergie électrique importante. Nous nous sommes en effet attachés à mettre au point un appareillage de faible consommation qui puisse être facilement alimenté sur un tube accélérateur à haute tension, notamment avec des petites batteries de piles ou d'accumulateurs.

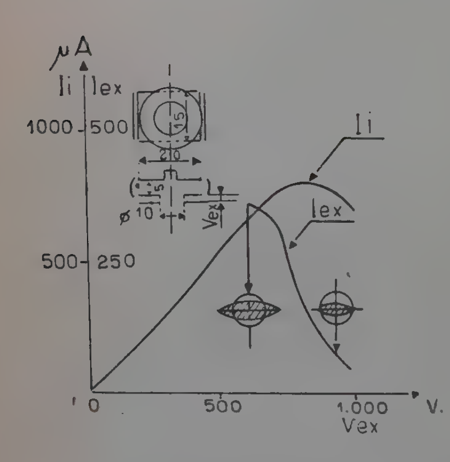


Fig. 11. — Courbes du courant d'ions et du courant absorbé par l'électrode d'extraction en fonction de la tension d'extraction.

Section du faisceau d'ions sur le plan de l'électrode d'extraction correspondant à deux points de la courbe.

Champ magnétique : 700 gauss; courant de décharge : 14 mA; pression : 2.10^{-3} mm Hg.

Nous donnons quelques résultats de mesures effectuées sur la source originale pour permettre la comparaison avec le montage définitif à optique améliorée.

Toutes les mesures ont été effectuées en hydrogène.

Les courbes de la figure 11 indiquent, d'une part le courant d'ions I_i en fonction de la tension d'extraction (V_{ex}) pour une tension de décharge de 200 V (V_d), un courant de décharge de 14 mA et une pression de 2.10^{-3} mm Hg ; et, d'autre part, la variation correspondante du courant capté par l'électrode d'extraction (I_{ex}).

De nombreuses courbes ont été tracées pour différentes valeurs de

la pression et du courant électronique, mais pour simplifier et seulement dans un but de comparaison, nous n'indiquons que celles qui correspondent aux caractéristiques de fonctionnement normales de la source définitive.

On voit, comme il était prévu, que le courant d'ions passe par un maximum (800 μA) pour une certaine tension d'extraction (800 V). Nous avons vu précédemment que, pour 800 V, le courant d'ions maximum limité par la charge d'espace est de 1,43 mA. Ce régime est loin d'être atteint dans le cas présent. Le maximum de 0,8 mA correspond donc uniquement à l'équilibre entre les effets de l'augmentation du volume d'action du champ extracteur et de la diminution du facteur d'oscillation des électrons.

On voit que le courant capté par l'électrode d'extraction (I_{ex}) diminue rapidement aux environs du maximum de I_i, ce qui tend à prouver que le faisceau d'ions est large par rapport à l'ouverture de cette électrode (10 mm).

Ceci se vérifie d'ailleurs visuellement, car le faisceau est suffisamment lumineux dans l'atmosphère résiduelle de la cloche d'observation.

La figure 7 indique également la forme de la section de passage des ions sur le plan de l'électrode d'extraction qui a été aussi déterminée par les traces laissées sur des feuilles d'aluminium poli.

La forme de la section du faisceau est indiquée avant et après la chute du courant I_{ex}.

La concentration augmente légèrement avec la tension d'extraction, mais le faisceau d'ions reste constamment divergent avec un angle considérable à partir de l'ouverture de la chambre d'ionisation.

L'ovalisation du faisceau est une aberration due au champ magnétique. Ceci peut s'expliquer par l'effet de celui-ci sur les ions de faible vitesse, au début de leur extraction. Il se produit alors une dispersion de vitesse qui semble symétrique par rapport à l'axe du faisceau. Cet effet est indépendant d'une déflexion générale de celui-ci.

On voit que l'utilisation de cette source sur un tube accélérateur avec le dispositif d'extraction original conduirait à l'emploi d'un diaphragme très ouvert et, par suite, à un très mauvais rendement gazeux. Une optique ionique convenable du tube accélérateur serait aussi très difficile à réaliser avec un « objet » de si grandes dimensions.

Il était utile d'étudier un système de focalisation extérieur ; mais nous avons pu obtenir avec des formes d'électrodes convenables une concentration directe des ions, aussitôt après leur extraction.

Cette étude nous a amenés à concevoir un principe général d'extraction, pouvant s'appliquer à presque tous les types de sources d'ions.

Un nouveau principe général d'extraction dans les sources d'ions.

Après avoir passé en revue (chapitre II) les différents dispositifs d'extraction utilisés jusqu'à présent, nous pouvons constater que l'action directe du système extracteur sur une grande partie de l'espace ionisé et la concentration des ions vers l'ouverture du diaphragme n'ont pas été réalisées systématiquement.

La figure 12 représente le schéma de principe du nouveau dispositif d'extraction et de concentration. C'est la « lentille cathodique » dont nous avons parlé précédemment au sujet de la source « Oliphant ». L'électrode cylindrique A, qui est la cathode dans un canon à électrons devient ici l'anode. La surface S du milieu ionisé peut être considérée comme émissive d'ions.

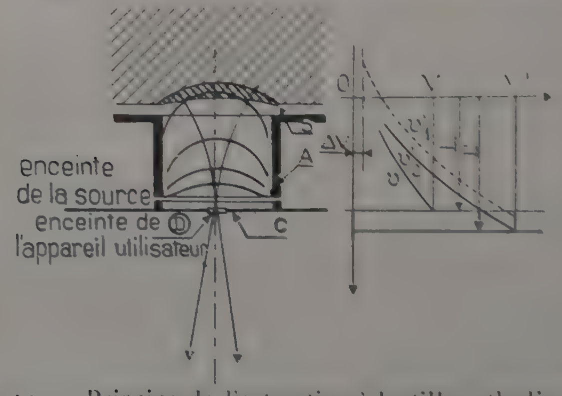


Fig. 12. — Principe de l'extraction à lentille cathodique.

Le foyer se trouve sensiblement sur le plan de jonction des cylindres A et C lorsque la longueur de A est supérieure à son diamètre (14). L'ouverture D du diaphragme faisant communiquer les enceintes de la source et de l'appareil utilisateur est placée au foyer.

Tous les ions partant de la surface S avec une vitesse nulle convergent, en effet, en ce point.

Cette lentille (qui est plutôt un miroir, par analogie à l'optique ordinaire) possède un seul plan principal. Un « objet » placé sur le plan d'émission (P) forme une image réelle, si la longueur du cylindre est supérieure à 0,75 D.

Le volume ionisé, représenté en hachures sur la figure 12, a une structure qui varie suivant la forme de la décharge dont il est le

siège et son interaction avec le champ électrique de la lentille cathodique constitue un problème très complexe. On peut cependant représenter très approximativement, comme sur la figure 12, une certaine déformation de la surface S, ainsi qu'une pénétration des surfaces équipotentielles à l'intérieur du milieu ionisé. Remarquons que cette déformation, qui résulte principalement de l'action du champ extracteur sur les électrons, peut être très limitée par le champ magnétique de cohésion de la décharge dans le cas où celui-ci est perpendiculaire à la direction d'extraction.

La partie de l'espace ionisé sur laquelle agit l'extraction (représentée en quadrillé) s'étend sur une surface de l'ordre de grandeur de l'ouverture de la chambre d'ionisation (section du cylindre anodique). On voit donc l'amélioration de rendement d'extraction que l'on peut obtenir par rapport au cas où cette ouverture n'est que le diaphragme.

On distingue nettement sur la figure le champ extracteur (compris dans l'espace quadrillé) et le champ de concentration des ions situé à l'extérieur du milieu ionisé. La tension correspondant à la profondeur du champ extracteur détermine la largeur du spectre d'énergie des ions. La tension entre les électrodes A et C est égale à la somme des tensions d'extraction et de concentration. Cette tension peut être très grande sans pour cela compromettre la finesse du spectre d'énergie. Il est, en effet, toujours possible d'utiliser une tension de concentration V quelconque tout en conservant une tension d'extraction ΔV donnée. Il suffit pour cela d'adapter la longueur du cylindre anodique à la tension V de la manière suivante. Les courbes de la figure 12 représentent très schématiquement la variation du potentiel sur l'axe du système d'extraction pour deux tensions (V et V′) et deux longueurs d'anode (L et L′). L'origine des potentiels est prise sur l'anode et celle des longueurs est l'intersection de l'axe d'extraction et de la surface S. Les courbes v et v'_1 représentent le potentiel sur l'axe, respectivement pour les tensions V et V′ et pour l'anode de longueur L représentée sur la gauche de la figure. La tension V est celle qui donne la tension d'extraction convenable ΔV. Pour obtenir le même ΔV avec la tension V′, il suffit d'allonger l'anode de la translation le long de l'axe des L qu'il faut faire subir à la courbe v'_1 pour qu'elle coupe l'axe des V au même point que la courbe v. v'_2 représente la courbe déplacée et L′ est la nouvelle longueur d'anode convenant à la tension V′.

Ces courbes ne peuvent être tracées facilement qu'en négligeant l'effet de la charge d'espace du milieu ionisé. L'expérience nous a montré qu'elles donnent cependant ainsi une approximation suffisante.

Remarquons tout de suite que les surfaces équipotentielles théo-

riques du système sont plus ou moins déformées par la charge d'espace de la chambre d'ionisation aux environs de la zone de pénétration. Cette déformation produit une certaine aberration dans la focalisation, qui est d'autant moins importante que la zone perturbée est petite par rapport au champ total de concentration. On a donc naturellement intérêt à allonger l'anode et à augmenter la tension V le plus possible. Ceci est aussi favorable au point de vue de l'aberration due à la charge d'espace du faisceau d'ions concentré aux environs du diaphragme. L'augmentation de cette tension de concentra-

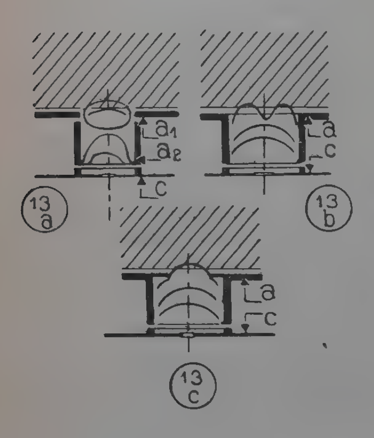


Fig. 13. — Variantes du principe d'extraction à « lentille cathodique ».

tion ne peut être limitée que par le risque de décharge dans l'enceinte de la source dû à la présence d'une pression relativement élevée. L'expérience nous a prouvé, comme nous le verrons plus loin, qu'une tension de 20 kV peut être utilisée sans inconvénient sous une pression d'hydrogène de 3.10^{-3} mm Hg.

On peut constater dès maintenant que ce principe d'extraction répond aux conditions générales énoncées en conclusion du chapitre. En effet, d'une part, la section de l'anode peut être de l'ordre de grandeur de celle de la chambre d'ionisation, ce qui permet une action du champ extracteur sur une partie importante du milieu ionisé; d'autre part, les ions extraits de cette grande surface peuvent être concentrés sur le diaphragme avec une grande énergie.

Nous proposons ensuite quelques variantes de ce principe général d'extraction, représentées sur la figure 13.

La figure 13*a* indique un montage permettant l'utilisation d'une tension d'extraction séparée (entre a_1 et a_2), la tension de concentration étant appliquée entre les électrodes a_2 et C. Ceci permet le réglage indépendant de l'extraction et de la concentration.

L'accroissement de la surface d'extraction peut être obtenu sans qu'il en résulte une trop grande déformation du milieu ionisé ou une pénétration trop profonde du champ extracteur, en réalisant le montage de la figure 13*b*.

L'aberration de sphéricité et celle due à la charge d'espace du milieu ionisé peuvent être réduites en utilisant une ouverture d'extraction plus petite que la section du cylindre anodique (fig. 13*c*).

Nouvelle source à grande concentration d'ions.

Le principe général d'extraction décrit au chapitre précédent a été appliqué à la source Heil-von Ardenne.

Il a permis d'obtenir directement une grande concentration du faisceau d'ions extrait et par suite de très bons rendements.

La nouvelle source mise au point remplit les conditions nécessaires à un fonctionnement correct sur un tube accélérateur.

Il est décrit dans ce chapitre les détails de construction de cette source ainsi que les principaux résultats de mesures sur l'ionisation du gaz et l'extraction des ions.

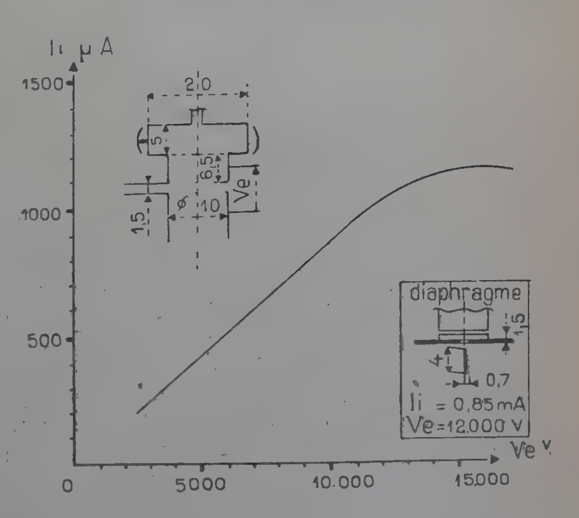


Fig. 14. — Courbe du courant d'ions en fonction de la tension d'extraction pour la disposition représentée à gauche. Champ magnétique : 700 G. Courant de décharge : 14 mA. Pression : 2.10^{-3} mm Hg. Dans le cadre de droite : le diaphragme percé et tracé et les résultats obtenus.

Résultats obtenus pour l'extraction des ions et l'optique ionique. — Nous indiquerons tout de suite le montage définitif qui a été mis au point (fig. 14, partie supérieure gauche). On voit la coupe schématique de la chambre d'ionisation et du dispositif de concentration tel qu'il a été décrit dans le chapitre précédent.

L'électrode d'extraction est complètement ouverte pour permettre la mesure du courant total d'ions et pour déterminer ensuite la perte de courant dans la traversée du diaphragme qui sera interposé. La

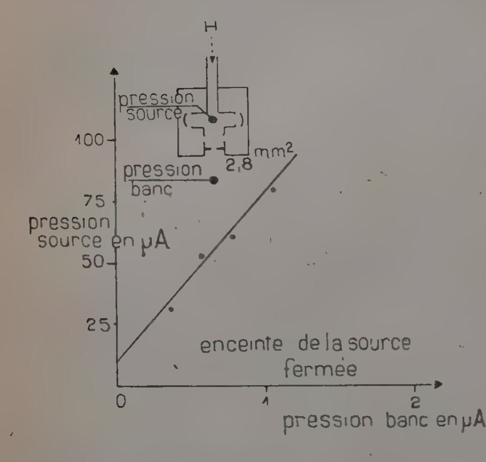


Fig. 15. — Courbe de la pression source en fonction de la pression banc (valeurs ramenées en μA de la jauge conventionnelle).

courbe correspondante montre la variation du courant d'ions en fonction de la tension d'extraction et de concentration pour une pression de 2.10^{-3} mm Hg d'hydrogène, un courant de décharge de 14 mA et une tension de décharge de 200 V. Le maximum d'intensité (1,15 mA) est atteint pour $V_{ex} = 15\,000$ V.

La figure 16 représente le réseau d'équipotentielles du dispositif d'extraction et de concentration.

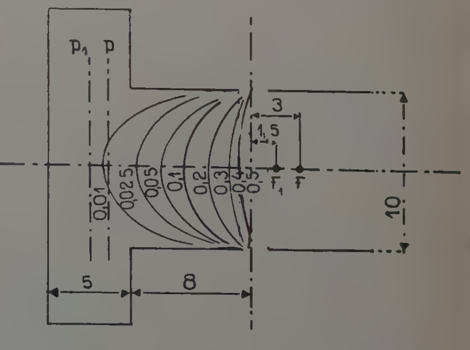


Fig. 16. — Caractéristiques optiques de la source Heil à « lentille cathodique ».
F : Foyer pour des ions partant du plan P et position choisie pour le diaphragme.
F_1 : Foyer correspondant au plan P_1.

Le foyer peut être déterminé si l'on se fixe la position du plan d'émission des ions. En réalité, les ions ne partent pas tous du même plan, le foyer n'est pas unique et il se produit une sorte d'aberration chromatique. La position du diaphragme doit correspondre à un foyer moyen.

La position et la forme de l'ouverture du diaphragme sont déterminées expérimentalement à l'aide de la trace du faisceau sur une pièce de cuivre polie électrolytiquement et ajustée dans l'électrode d'extraction. Le perçage s'effectue d'après la trace obtenue.

La figure 14 représente également la position et la forme de l'ouverture du diaphragme pour les caractéristiques de fonctionnement précédentes (fente très fine de 2,8 mm² de surface). On retrouve ici le phénomène d'aberration dans une direction perpendiculaire au champ magnétique.

Remarquons que la forme en lame du faisceau est relativement favorable au point de vue de l'effet de sa charge d'espace.

L'aberration magnétique unidirectionnelle particulière à cette source laisse la possibilité de réaliser une ouverture de diaphragme dont une des dimensions et, par suite, la section, est très petite. Ceci constitue un avantage important par rapport aux sources à champ magnétique longitudinal pour lesquelles on ne peut pas s'affranchir de l'aberration qui a lieu dans toutes les directions.

Lorsqu'on se place dans un plan parallèle au champ magnétique, on observe les phénomènes de l'optique normale non déformés par celui-ci. La largeur de la fente du diaphragme correspond seulement aux effets des aberrations géométrique et chromatique. La position du diaphragme qui a été déterminée correspond au foyer F et au plan d'émission P (fig. 16) situé au quart de la profondeur de la chambre d'ionisation. C'est le plan moyen d'où partent les ions extraits.

On peut vérifier que pour la tension d'extraction correspondant au maximum de courant d'ions, le potentiel de pénétration dans la chambre d'ionisation est le même pour la source originale (chap. IV) ou pour le montage à « lentille cathodique ».

Pour la source originale, c'est l'équipotentielle 0,4 qui passe à l'entrée de la chambre d'ionisation (fig. 7), ce qui correspond à 320 V pour les 800 V d'extraction.

Pour le dernier montage, la pénétration a lieu jusqu'à l'équipotentielle 0,022, ce qui correspond à 330 V pour les 1 500 V d'extraction.

La charge négative de la chambre d'ionisation a tendance à s'opposer à la pénétration du champ extracteur. Le potentiel de 330 V est donc la largeur maximum du spectre d'énergie des ions.

Le courant traversant le diaphragme pour les conditions de fonctionnement de la source réalisées pendant son tracé est de 0,85 mA (pour $V_{ex} = 12\,000$ V, I = 14 mA, pression 2.10^{-3} mm Hg, H = 750 gauss) alors qu'il était au maximum de 1,15 mA avec l'électrode d'extraction complètement ouverte. La tension correspondant au maximum est plus petite avec le diaphragme qu'avec l'électrode ouverte. La différence correspond, en effet, aux surfaces équipoten-

tielles supprimées par la présence de la paroi du diaphragme. Nous l'avons déterminée d'après la carte des équipotentielles. Le réglage de la pression a été effectué d'après la courbe de la pression dans la source en fonction de la pression dans le banc (fig. 15) tracée avec l'interposition du diaphragme, de la même manière que pour la source originale.

La consommation de l'ouverture du diaphragme correspondant à

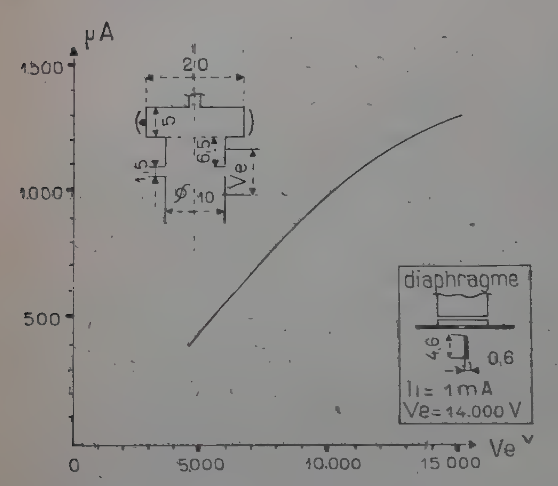


Fig. 17. — Courant d'ions en fonction de la tension d'extraction pour la disposition représentée à gauche.
Champ magnétique : 1 500 G.
Courant de décharge : 14 mA.
Pression d'hydrogène : 2.10^{-3} mm Hg.
Dans le cadre à droite : le diaphragme tracé et percé, et les résultats obtenus.

la pression dans la source de 2.10^{-3} mm Hg est de 9 cm³/heure à la pression atmosphérique. En effet, 2.10^{-3} mm Hg correspond à 60 μA de la jauge conventionnelle et pour obtenir 60 μA dans la source, il faut une élévation de pression du banc de 0,8 μA (courbe de la figure 15). Le débit du banc étant 11,6 cm³/heure μA, 0,8 μA correspond à 9 cm³/heure.

On peut déterminer le rendement gazeux précédemment défini :

$$\frac{\text{nombre de particules ionisées}}{\text{nombres de particules neutres entrant dans la source}}.$$

1 cm³/heure d'hydrogène à la pression atmosphérique correspond à 1,18 mA si les molécules sont chargées une fois. Pour 0,85 mA d'ions et 9 cm³/heure de consommation, on obtient un rendement de 8 p. 100.

Avec le même montage, nous avons utilisé un champ magnétique de 1 500 gauss. La courbe de la figure 17 montre les nouveaux résultats obtenus (électrode d'extraction ouverte).

Un nouveau tracé et un nouveau perçage du diaphragme ont été réalisés avec les résultats suivants :

— courant d'ions : 1 mA,
— tension d'extraction et de concentration : 14 000 V,
— courant de décharge : 14 mA,
— courant électronique : 11,5 mA,
— tension de décharge : 200 V,
— pression d'hydrogène : $2 \cdot 10^{-3}$ mm Hg,
— diaphragme : 2,8 mm²,
— consommation de gaz : 9 cm³/heure,
— rendement gazeux : 9,5 p. 100,
— puissance électrique absorbée : 13 W (décharge : 4 W : filament : 9 W),
— rendement électrique : 8,7 p. 100.

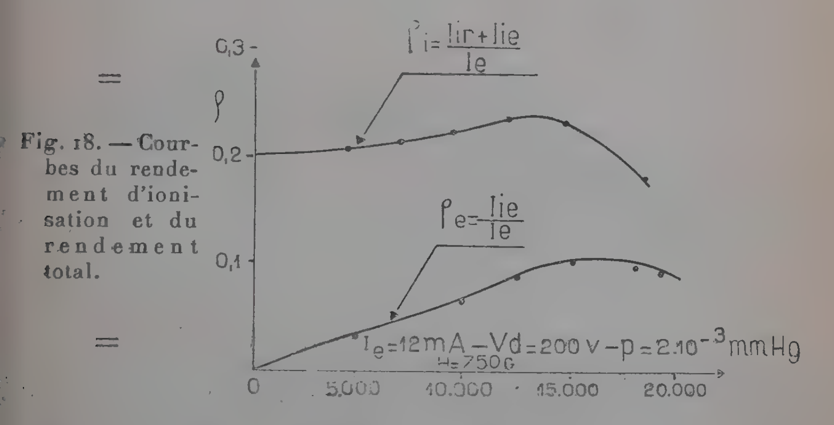


Fig. 18. — Courbes du rendement d'ionisation et du rendement total.

Mesures sur le fonctionnement de la chambe d'ionisation. — Après avoir indiqué la disposition adoptée pour l'extraction, nous allons mentionner quelques-unes des mesures qui nous ont permis de déterminer les conditions optima de fonctionnement.

On voit sur le montage électrique expérimental indiqué au début du chapitre IV la disposition des appareils de mesures permettant de connaître séparément le courant électronique émis par le filament (I_e) et le courant ionique capté par les réflecteurs (I_{ir}). La somme $I_{ir} + I_e$ donne le courant de décharge I_d. On s'est aperçu que les réflecteurs captaient aussi des électrons et il a été indispensable de les polariser négativement d'au moins 200 V (pile indiquée sur le montage) pour effectuer ces mesures. Cette polarisation ne modifie en rien le fonctionnement de la source.

Les courbes de la figure 18 représentent les variations des différents rendements avec la tension d'extraction pour les conditions normales de fonctionnement et avec l'électrode d'extraction ouverte (montage de la figure 17).

Le courant total d'ions produit est la somme du courant capté par les réflecteurs (I_{ir}) et du courant extrait (I_{ie}).

On peut remarquer que le rendement d'ionisation (ρ_i) commence par augmenter légèrement avec la tension d'extraction avant de décroître. L'effet de déflection des trajectoires électroniques par le champ extracteur est, au début, favorable au facteur d'oscillation. Il se produit une sorte de balayage de la chambre d'ionisation. Nous verrons à la fin de cet exposé comment ce phénomène a été utilisé dans un nouveau principe de source.

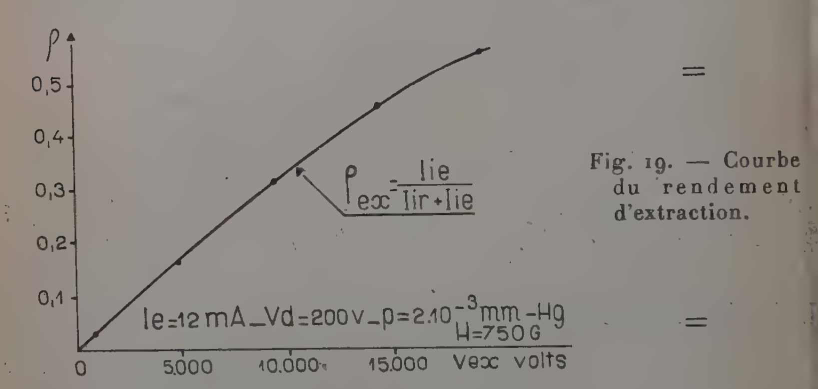


Fig. 19. — Courbe du rendement d'extraction.

La courbe de droite (fig. 19) représente le rendement d'extraction qui correspond pratiquement à la part du volume ionisé soumise à l'extraction. Il atteint 50 p. 100 au moment du maximum du courant extrait.

Comparaison avec une source de type « Finkelstein ». — Pour se rendre compte des avantages du nouveau principe d'extraction et des différences de fonctionnement entre notre source d'ions et les types classiques, nous allons effectuer quelques comparaisons avec la source à oscillations longitudinales décrite en détail dans le travail de Kistmaker et Douwes Dekker (19).

Le schéma de cette source correspond à peu près à celui de la figure 5*d* (chap. II), avec les dimensions principales suivantes :

— diamètre de l'anode : 3,7 cm, section : 9,5 cm²,
— longueur de la décharge : 10 cm,
— ouverture du diaphragme : 20 cm².

Cette source à grande intensité est d'un ordre de grandeur plus élevé que la nôtre. Elle permet cependant de préciser la différence fondamentale de fonctionnement entre les deux systèmes d'extraction ; c'est-à-dire un plasma concentré avec faible surface d'action de l'extraction pour le dispositif classique, et une surface d'action

relativement grande (par rapport à l'ouverture du diaphragme) sur un plasma plus diffus pour la « lentille cathodique ».

Dans la source de Kistmaker, qui est à peu près symétrique, les ions produits se répartissent comme dans notre source en deux courants égaux s'écoulant vers les réflecteurs. Le diaphragme est pratiquement constitué par un des réflecteurs; les ions qui s'écoulent vers lui y sont en partie absorbés ; une fraction seulement est extraite et passe par l'orifice du diaphragme. La surface d'action de l'extraction correspond à cette même fraction de la section de la chambre d'ionisation. Le calcul, naturellement, n'est valable que si le courant extrait est inférieur au régime de charge d'espace; ce qui est le cas pour les deux sources considérées.

Nous avons relevé les résultats suivants dans le mémoire de Kistemaker (pour l'hydrogène) :

— Courant électronique : 220 mA.
— Courant ionique total : 200 mA.
— Courant ionique extrait : 8 mA.
— Concentration électronique ou concentration ionique : $0{,}9 \cdot 10^{10}$ ions/cm^3.

Le courant ionique se dirigeant vers le réflecteur-diaphragme est de 100 mA. La surface d'action de l'extraction est donc, en supposant que la décharge occupe tout le volume de la chambre :

$$9{,}5 \times \frac{8}{100} = 0{,}76 \text{ cm}^2.$$

En réalité, cette surface est sûrement plus petite, car d'une part la décharge est certainement plus intense aux environs de l'axe de la chambre, et d'autre part, il se produit un léger effet de concentration des ions vers l'ouverture du diaphragme.

Pour notre source, la surface d'action (de l'ordre de grandeur de l'ouverture de la chambre) est d'environ 0,8 cm^2, alors que l'ouverture du diaphragme est de 0,028 cm^2.

Le rapport :

$$\frac{\text{surface d'action}}{\text{ouverture du diaphragme}}$$

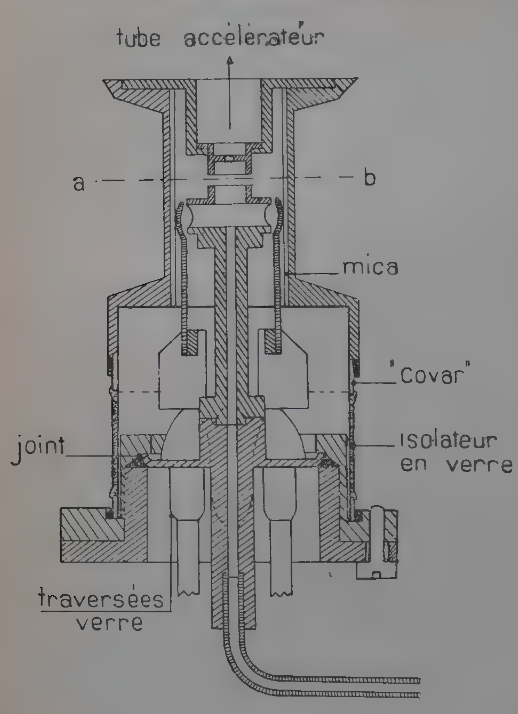
peut caractériser l'efficacité de concentration des ions, du système d'extraction. Il est de 3,8 pour la source Kistemaker et 28,5 pour la nôtre.

Le rendement d'extraction caractérise remarquablement l'étendue de l'action du champ extracteur sur le volume ionisé. Il est de 4 p. 100 pour la source Kistemaker et de 60 p. 100 pour la nôtre (fig. 19).

Nous avons vu au chapitre II qu'une certaine concentration des ions est nécessaire pour obtenir un bon rendement gazeux et une optique suffisamment fine. Cette concentration est obtenue soit dans

la décharge, soit par le système d'extraction à « lentille cathodique ».

Remarquons qu'il est plus facile d'obtenir une décharge concentrée dans la source du type Finkelstein que dans celle du type Heil, car dans la première, les champs de la charge d'espace et de l'extraction dérangent beaucoup moins les trajectoires électroniques. C'est cette difficulté de concentration qui avait fait abandonner la source Heil. Le dispositif à « lentille cathodique » a permis, non seulement de lui donner les caractéristiques nécessaires à l'utilisation sur un tube accélérateur, mais de lui procurer certaines qualités de rendement supérieures à celles des autres types.



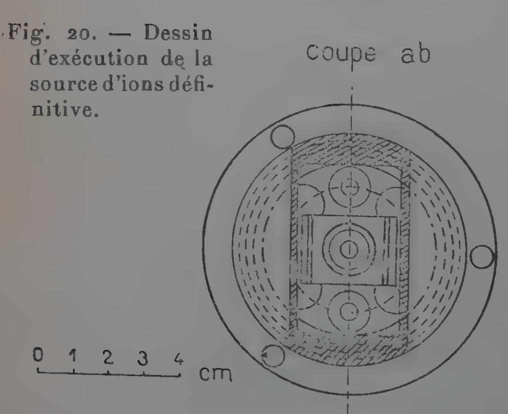


Fig. 20. — Dessin d'exécution de la source d'ions définitive.

Réalisation de la source définitive. — Le dessin de la figure 20 et la figure 2 de la planche I montrent la source d'ions définitive réalisée avec l'aimant extérieur. On voit sur la partie droite de la photographie l'enceinte de la source portant l'électrode d'extraction. On aperçoit l'isolateur en verre soudé au métal qui supporte la tension de 15 000 V.

La figure 3 de la planche I montre la source en fonctionnement avec

le faisceau d'ions visible dans l'enceinte à vide dont on peut remarquer la grande finesse. L'ensemble de l'enceinte est réuni à la terre. On aperçoit la plaque collectrice des ions.

Les courants d'ions indiqués dans tout ce qui précède comprennent l'ensemble des molécules et des atomes ionisés. Les mesures spectrographiques pour l'analyse du faisceau d'ions seront réalisées sur le tube accélérateur.

Application du nouveau principe d'extraction à différents types de sources.

Comparaison des différents types de sources. — Le principe d'extraction exposé au chapitre V est applicable à presque tous les types de sources d'ions.

Nous l'avons réalisé pour une source « Finkelstein », sur laquelle quelques essais préliminaires ont été effectués.

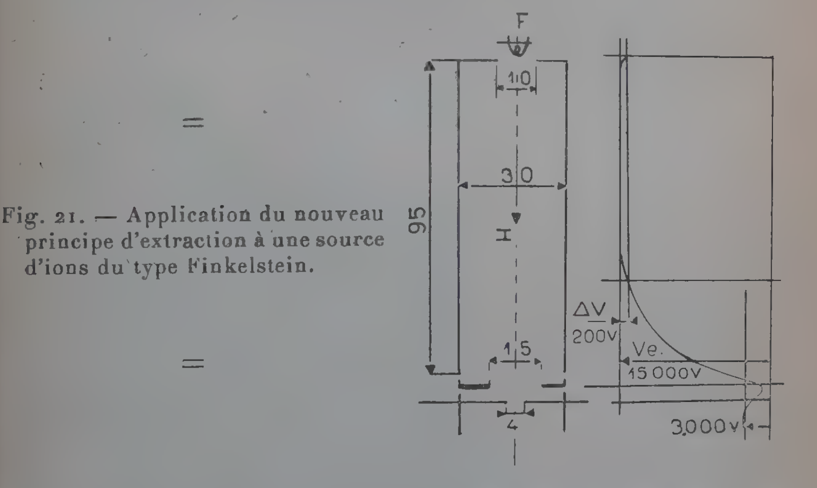


Fig. 21. — Application du nouveau principe d'extraction à une source d'ions du type Finkelstein.

Un montage pour source à haute fréquence a été également réalisé.

Les résultats obtenus, ainsi que ceux du chapitre précédent ont permis d'effectuer quelques comparaisons avec les types de sources courants.

Application du nouveau principe d'extraction à une source du type « Finkelstein ». — La figure 22 montre quelques applications de notre principe d'extraction à « lentille cathodique » sur différents

types de source, et permet la comparaison avec les systèmes classiques représentés sur la figure 5 (chap. II).

La figure 22*b* montre la disposition relative à la source « Finkelstein ». Le schéma est le même que pour le type classique, mais la tension entre *a* et *c* est bien supérieure à celle entre *a* et *b*. La courbe de droite indique la forme du potentiel sur l'axe. Les électrons par-

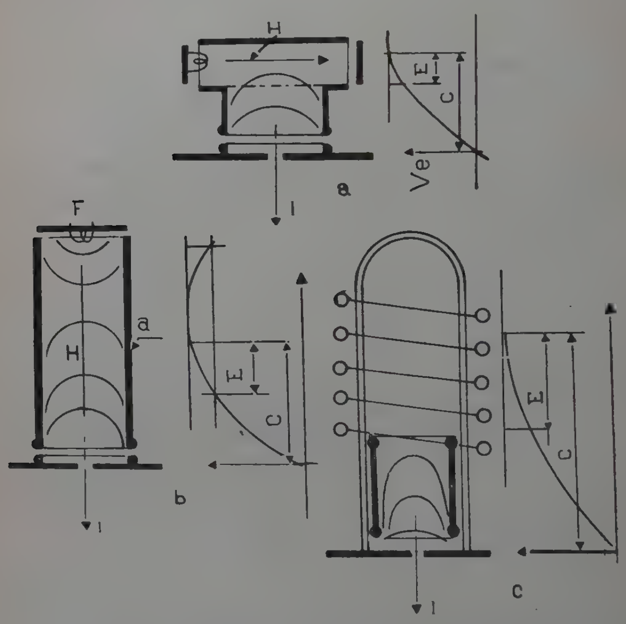


Fig. 22. — Application du nouveau principe d'extraction aux principaux types de source d'ions.

tant du filament F sont d'abord accélérés par l'électrode *a* et rebondissent ensuite sur une surface équipotentielle du champ situé entre *a* et *c*. La chambre d'ionisation n'est donc qu'une partie du cylindre *a* ; l'autre partie forme la « lentille cathodique » de concentration des ions.

Ce montage présente les inconvénients suivants :

La petite fraction du faisceau d'ions qui rencontre toujours le bord du diaphragme produit un courant d'électrons secondaire important qui est accéléré dans le champ de concentration et arrive à provoquer un phénomène de décharge.

La figure 21 indique schématiquement la disposition et les dimensions des électrodes de la source qui a donné les premiers résultats

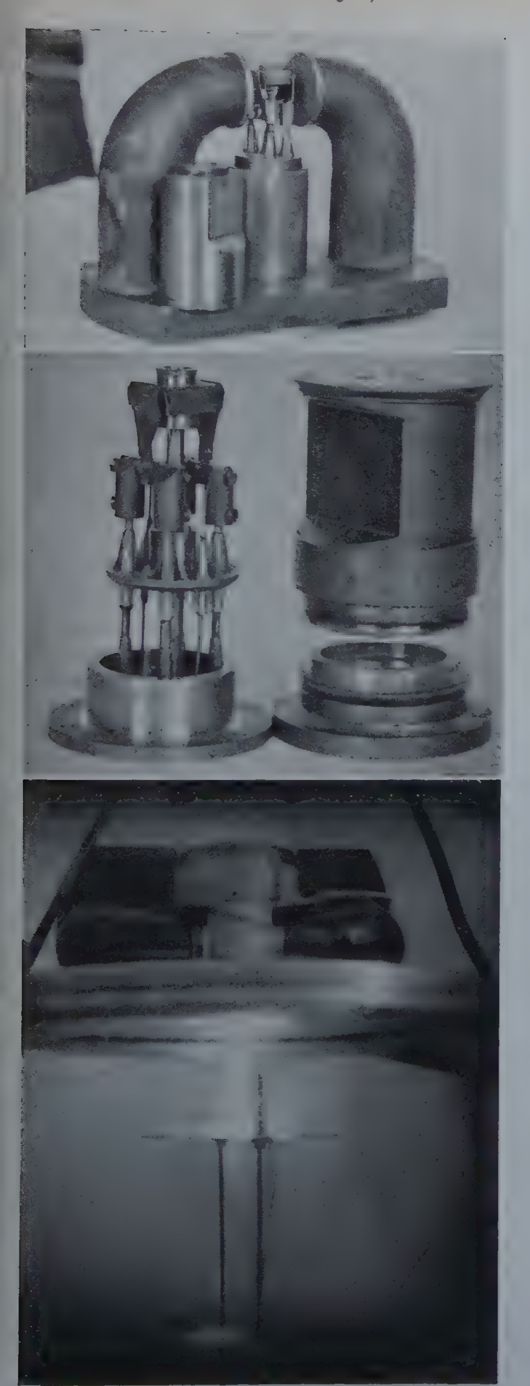


Fig. 1. — Source d'ions expérimentale.

Fig. 2. — Source d'ions définitive.

Fig. 3. — Faisceau d'ions de la source en fonctionnement.

Masson et Cie, Éditeurs

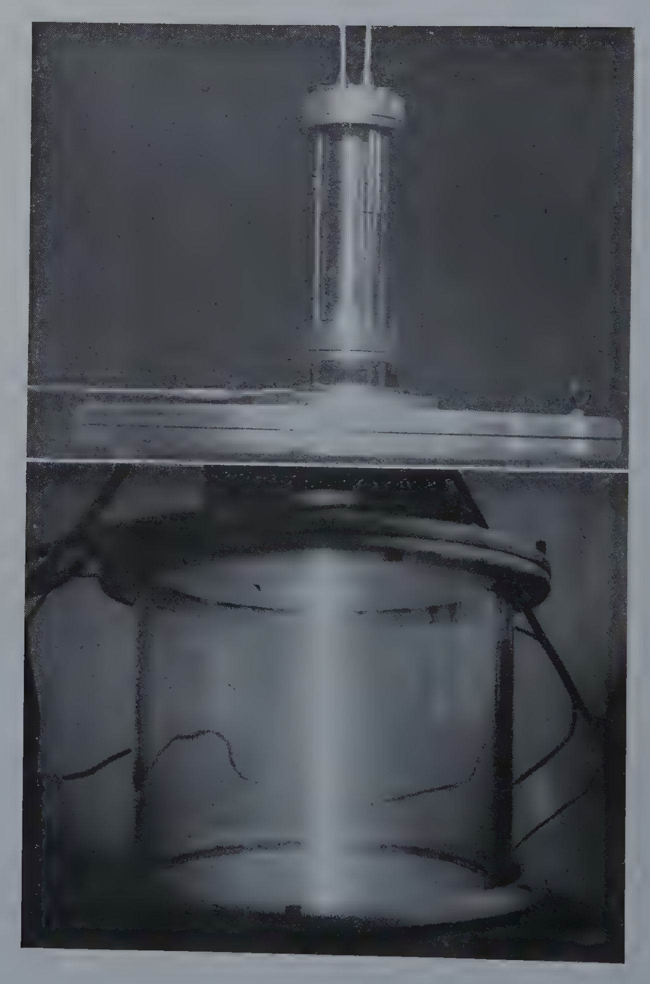


Fig. 1 *(En haut).* — Source d'ions du type Finkelstein à lentille « cathodique ».

Fig 2 *(En bas).* — Faisceau d'ions de la source ci-dessus.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

intéressants, ainsi que la forme approximative du potentiel sur l'axe.

La chambre d'ionisation a été diaphragmée du côté filament pour réduire l'espace de première accélération des électrons par rapport à celui du premier ralentissement. Les ions formés dans le premier espace sont en effet captés par le filament et l'on a intérêt à le réduire le plus possible par rapport à l'espace utile d'ionisation.

Une électrode supplémentaire a été ajoutée pour arrêter les électrons secondaires.

Résultats obtenus :

— courant ionique extrait : 1,5 mA,
— courant de décharge : 5 mA,
— tension de décharge : 200 V,
— tension d'extraction et de concentration : 15 000 V,
— diaphragme : diamètre 4 mm,
— pression : $0{,}7 \cdot 10^{-3}$ mm Hg,
— champ magnétique : 1 200 gauss,
— rendement gazeux : 10 p. 100,
— rendement électrique $\left(\frac{\text{courant ionique}}{\text{courant de décharge}}\right)$: 30 p. 100.

Remarques. — La principale caractéristique de cette source est son très bon rendement électrique.

La concentration des ions pour une même tension est moins bonne que dans la source précédente, par suite de l'aberration magnétique qui a lieu dans toutes les directions (voir chap. II).

La figure 1 de la planche II montre une vue d'ensemble de la source sans la bobine produisant le champ magnétique. L'isolement des électrodes est obtenu par des manchons de verre.

La figure 2 de la planche II montre le faisceau d'ions sortant de la source en fonctionnement.

Application à une source à haute fréquence. — La figure 22*c* montre l'application de la « lentille cathodique » à la source à haute fréquence. Le solénoïde d'excitation doit être placé de manière à produire la décharge juste au-dessus du cylindre anodique *a*. La courbe du potentiel sur l'axe montre les zones d'extraction et de concentration des ions.

Ce principe d'extraction a été à peu près réalisé par A. G. Ward. Il semble cependant que le montage pratique n'ait pas été réalisé pour profiter au maximum des avantages de la « lentille cathodique ». Le cylindre anodique *a*, a en effet une très petite section (1 cm²) par rapport à celle de la décharge (100 cm²).

Nous avons construit une source avec un cylindre anodique de grande section par rapport à celle de la décharge ; mais ces essais n'ont pu encore commencer

Comparaison des différents types de sources. — La plupart des auteurs dressent à la fin de leurs mémoires un tableau permettant la comparaison rapide des caractéristiques des différents types de sources et notamment de leurs rendements.

La lecture rapide de ces tableaux peut conduire à des erreurs d'appréciation, car les différentes caractéristiques d'une source ne sont pas toujours indiquées pour des mêmes conditions de fonctionnement. Par exemple, les rendements gazeux et électriques varient toujours en sens inverse en fonction du courant de décharge ou du courant d'ions extrait et les auteurs ont tendance à les indiquer pour deux valeurs de ce dernier qui les rendent les plus favorables.

A la place d'un de ces tableaux, nous dirons quelques mots sur les mémoires relatifs aux types de sources qui semblent actuellement les plus intéressants et sur lesquels il est possible d'utiliser notre principe d'extraction.

Sources du type « Heil-von Ardenne » (17). — Leur utilisation avait été pratiquement abandonnée étant donné les difficultés particulières présentées pour la concentration des ions.

Nous avons vu que le rendement gazeux indiqué par ses auteurs était de 1 p. 100 pour un champ magnétique de 6 000 gauss.

Avec notre dispositif d'extraction, nous avons obtenu 10 p. 100 pour un champ magnétique de 1 500 gauss seulement.

Notre rendement électronique de 8,7 p. 100 correspondant à ce même rendement gazeux peut être augmenté en utilisant un champ magnétique plus intense. En général, les performances de cette source, notamment au point de vue du courant d'ions, pourraient être améliorées mais nous nous étions fixé jusqu'à présent le but de 1 mA suffisant pour un tube accélérateur à haute tension.

Sources du type « Finkelstein » (16), (19), (21), (41). — Les sources décrites par Lorrain, Veenstra et Milatz, Kistemaker et Douwes Dekker représentent les réalisations les plus récentes du type « Finkelstein ».

Les rendements n'ont pas toujours été indiqués mais nous les avons calculés approximativement d'après les données des auteurs.

Lorrain, qui utilise une cathode froide, indique un rendement électrique de 1,3 p. 100 pour une tension de décharge de 300 V, ce rendement augmentant avec la tension. La tension de décharge joue, en effet, dans cette source le même rôle que notre tension de concentration ; mais sa valeur trop élevée compromet la finesse du spectre d'énergie. Le rendement gazeux est de 6 p. 100 environ. Veenstra et Milatz utilisent une cathode chaude. Nous avons calculé un rende-

ment électronique de 2 p. 100 et un rendement gazeux de 12 p. 100 environ.

Kistmaker et Douwes Dekker ont réalisé un dispositif de concentration des ions original en plaçant la cathode chaude entre le cylindre anodique et le diaphragme d'extraction. Celle-ci, qui est constituée par un filament de tungstène enroulé en anneau, réalise une zone à grande densité de charge négative qui compense la charge positive du faisceau d'ions. Le rendement gazeux indiqué de 50 p. 100 paraît considérable, mais il n'est pas précisé s'il correspond au fonctionnement en hélium, azote ou hydrogène, ces trois gaz étant étudiés par les auteurs.

Si le courant d'ions n'est pas limité par sa charge d'espace, il est plus facile d'obtenir un bon rendement gazeux avec un gaz lourd, car sa vitesse d'écoulement à travers le diaphragme est plus petite (La vitesse d'écoulement est inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse moléculaire). La vitesse indiquée dans le mémoire (12 l/s.cm^2) correspond à peu près à l'azote, pour l'hydrogène, elle est environ 4 fois plus grande.

Le rendement électronique est de 4 p. 100.

Nous avons vu que les rendements gazeux et électrique de notre source du type « Finkelstein » étaient respectivement de 10 et 30 p. 100 pour l'hydrogène.

Nous pouvons donc constater que pour ce type de source, notre dispositif de concentration n'a amélioré jusqu'à présent que le rendement électrique (de 4 à 30 p. 100). Ceci prouve, comme nous l'avions prévu, que l'extraction agit sur une grande partie du volume ionisé, mais le processus de concentration est gêné considérablement par l'aberration magnétique due au champ longitudinal.

Nous avons eu connaissance après la rédaction de ce texte d'une série de publications de Kamke et Deutscher sur une source d'ions utilisant un principe analogue au nôtre (45).

Source à haute fréquence (3, 23, 35, 36, 42). — Les deux premières sources de ce type mises au point par Thonemann et A. G. Ward donnent un rendement gazeux de 3 p. 100 environ (500 µA d'ions, 15 cm^3/heure de consommation d'hydrogène). Le rendement électrique est très faible (2 µA/W).

Les derniers travaux de C. D. Moak, H. Reese et Good consistent en une source de « Thonnemann » alimentée en très grande puissance (500 W).

Nous pensons pouvoir améliorer considérablement ce dernier rendement par l'utilisation de notre principe d'extraction. Son efficacité sera certainement très grande dans ce cas où l'aberration magnétique n'existe pas.

Une nouvelle source d'ions à grande intensité.

Les considérations sur les différents champs électriques agissant défavorablement sur le facteur d'oscillation des électrons nous ont amenés à concevoir une forme géométrique de la décharge qui exclut les champs nuisibles. Nous avons ainsi été conduits à la réalisation d'une source d'ions à la chambre d'ionisation et extraction annulaires qui est une extension de la source Heil et dont nous donnons les premiers résultats d'expérience.

Réduction des champs nuisibles par l'allongement de la chambre d'ionisation de la source Heil. Utilisation possible dans un séparateur d'isotopes (fig. 23). — On peut considérer deux sortes de champs nuisibles :

Champs perpendiculaires au plan du champ magnétique et de l'axe d'extraction (direction x sur la figure 23).

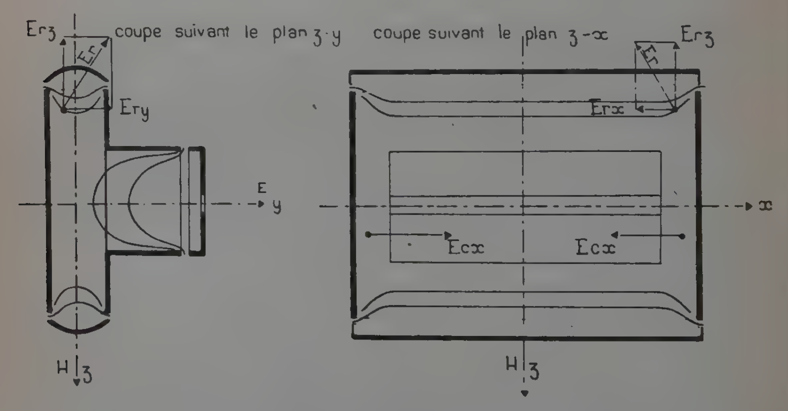
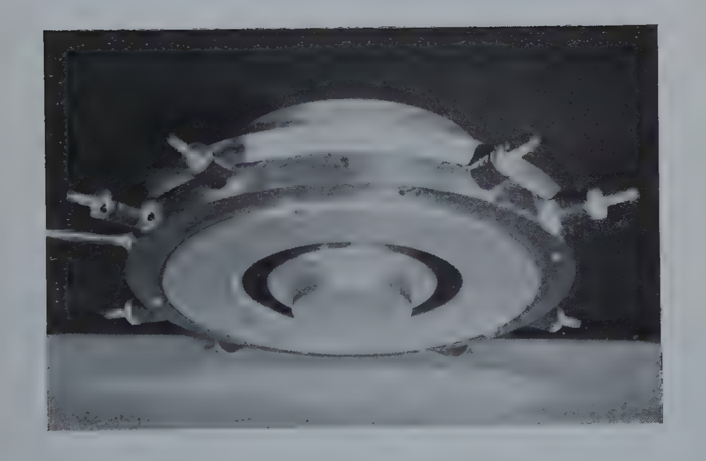


Fig. 23. — Deux vues d'une source d'ions à chambre d'ionisation allongée.

H : champ magnétique. E : champ de l'extraction. E*r* : champ des réflecteurs. E*c* : champ de la charge d'espace électronique.

Ils produisent une déflexion des trajectoires électroniques dans la direction de l'extraction, c'est-à-dire une dispersion de la nappe électronique suivant son épaisseur.

Ils proviennent des « effets de bout » des réflecteurs (tels que E_{rx}) de la charge d'espace de la décharge (également effets de bouts, tels que E_{cx}) et de « l'effet de bout » de l'extraction.



Source d'ions annulaire.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

Champs dans la direction de l'extraction (*suivant* y).

Ils produisent une déflexion suivant x, c'est-à-dire un balayage des trajectoires électroniques.

Ils proviennent principalement de l'extraction, mais aussi des réflecteurs (tel que E_{ry}).

Il est évident que plus on allonge la chambre d'ionisation, plus l'action relative des « effets de bout » diminue.

Les champs de balayage subsistent dans tous les cas, mais deviennent favorables pour une chambre suffisamment longue, dans laquelle il suffit d'émettre les électrons sur une petite portion d'une extrémité.

Dans une source à chambre allongée, notre dispositif d'extraction devient une lentille cathodique rectangulaire, analogue à une lentille cylindrique en optique lumineuse. Il existe dans ce cas un foyer linéaire et l'ouverture du diaphragme devrait être une fente fine (fig. 23).

Les propriétés des lentilles électroniques cylindriques ont déjà été étudiées (12, 13).

La disposition à chambre allongée serait très favorable pour l'alimentation d'un séparateur d'isotopes magnétiques dans lequel le faisceau d'ions doit être en forme de lame.

Source d'ions à chambre d'ionisation annulaire (30, 31). — Le souci de la suppression totale des « effets de bouts » nous a conduits à donner une forme annulaire à la chambre d'ionisation. Dans ce cas, il n'existe plus aucun champ électrique nuisible agissant dans le sens de l'épaisseur de la nappe électronique.

Les composantes, dans la direction de l'extraction, du champ extracteur et du champ des réflecteurs provoquent un glissement des trajectoires électroniques autour de la chambre d'ionisation et réalisent un balayage efficace de celle-ci.

Le dessin de réalisation de cette source d'ions est reproduit sur la figure 24 (coupe suivant un plan passant par l'axe de révolution de l'ensemble). La légende indique les parties principales ; l'arrivée du gaz s'effectue en un point de la couronne portant les bornes isolantes.

L'électrode d'extraction est au potentiel de l'enceinte à vide (potentiel zéro), la chambre d'ionisation est à + 10 000 V environ, le filament et les miroirs sont à — 400 V environ par rapport à la chambre. Les électrons sont extraits du filament sous cette dernière tension et effectuent un certain nombre d'oscillations entre les deux miroirs. Le champ magnétique radial assure la cohésion du flux électronique sous la forme d'une nappe circulaire plane. La planéité du champ a été obtenue en décalant légèrement le noyau magnétique par rapport à la couronne circulaire de l'électro-aimant.

Ce premier montage, qui demande encore une mise au point importante, notamment au sujet de l'optique ionique, a permis une vérification remarquable des avantages prévus.

Les résultats suivants ont été obtenus.

Pour un champ magnétique au milieu de la chambre de 1 500 gauss, une pression d'hydrogène de $1,5.10^{-3}$ mm Hg, une tension de chambre filament de 450 V et une tension d'extraction de 12 000 V, le courant ionique atteint 9 mA pour un débit électronique de 6 mA. Les

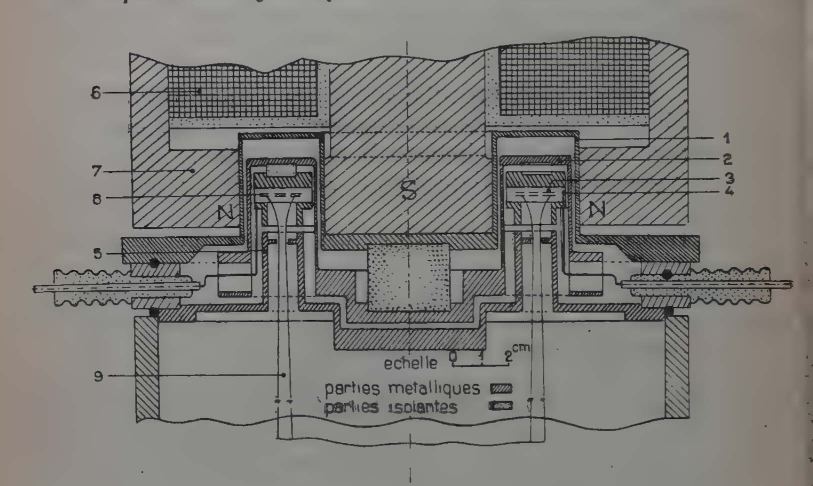


Fig. 24. — Dessin d'exécution de la source d'ions annulaire.

1, enceinte à vide; 2. miroirs; 3, chambre d'ionisation; 3, cathode chaude (filament de Tu, diamètre 15/100 mm, 1,5 cm); 5, électrode d'extraction des ions; 6, bobinage de l'électro-aimant: 7, circuit magnétique; 8, nappe électronique; 9, faisceau d'ions extraits.

électrons sont émis en un seul point de la chambre par un filament de 1,5 cm de longueur.

On voit que le rendement d'ionisation est supérieur à 1, ce qui peut s'expliquer aisément au point de vue théorique.

La forme du faisceau d'ions est très visible dans l'atmosphère résiduelle de l'enceinte à vide. Nous avons pu l'observer sur une longueur de 20 cm environ. La symétrie circulaire paraît parfaite, ce qui prouve que les électrons émis en un seul point par la cathode chaude se répartissent régulièrement dans toute la chambre d'ionisation.

Cette bonne répartition ainsi que la forme de la nappe électronique ont pu être vérifiées au démontage par les traces laissées sur les

miroirs qui sont remarquablement fines (de l'ordre de 1 mm d'épaisseur) sans présenter d'accentuation aux environs du filament.

Il est utile de noter qu'un phénomène de décharge se produit dans l'espace d'accélération des ions sous l'action combinée des champs électrique et magnétique. Son intensité qui est d'environ 8 mA pour les conditions ci-dessus ne gêne pas le fonctionnement de la source. Il ne participe pratiquement pas à la formation des ions extraits.

Après la mise au point de l'optique ionique, nous pensons pouvoir obtenir un courant d'ions de 20 à 25 mA.

La focalisation du faisceau d'ions tubulaire doit pouvoir être obtenue facilement dans une lentille électrostatique ordinaire. Il serait sans doute aussi possible de lui donner une certaine convergence vers l'axe en lui faisant traverser un espace annulaire compris entre deux électrodes cylindriques portées à des potentiels différents.

La planche III montre une vue d'ensemble de la source d'ions. On voit l'espace annulaire de sortie du faisceau.

Un principe de source d'ions à chambre annulaire a déjà été décrit (8). Le champ magnétique est dans la direction de l'axe de révolution et l'extraction se fait radialement. Les électrons n'oscillent pas et leur mouvement est uniquement provoqué par le champ extracteur. Les résultats obtenus avec cette source n'ont pas encore été publiés.

Construction du tube accélérateur à 700 kV. Résultats d'essais.

Ce chapitre est consacré à la description technique du tube accélérateur réalisé d'après les principes et les mises au point exposés précédemment, ainsi qu'aux résultats des essais.

La photographie numéro 8 et le dessin de la figure 25 donnent une idée d'ensemble de la constitution du tube. Nous allons passer en revue chacune de ses parties principales.

Source d'ions et son dispositif d'alimentation. — La source d'ions actuellement montée sur le tube n'est pas la source définitive décrite au chapitre VI; c'est un état intermédiaire de la mise au point de celle-ci. Nous avons, en effet, monté sur le tube la première source donnant des résultats suffisants tout en continuant à réaliser et à perfectionner séparément sur le banc de pompage des modèles expérimentaux. La source en service (figure 3 de la planche IV et dessin de la figure 26) fonctionne à tension d'extraction plus basse (3 500 V) avec une longueur de cylindre anodique de 4,5 mm au lieu de 6 mm pour la source à 12 000 V. L'ouverture du diaphragme est de 7 mm^2. Le courant

d'ions atteint 0,6 mA pour une consommation d'hydrogène de 20 cm³/heure à la pression atmosphérique. La puissance d'alimentation est d'environ 15 W (chauffage du filament : 3 V × 3 A = 9 W ; décharge ionisante : 300 V × 0,01 A = 3 W ; concentration des ions : 3 000 V × 0,001 A = 3 W).

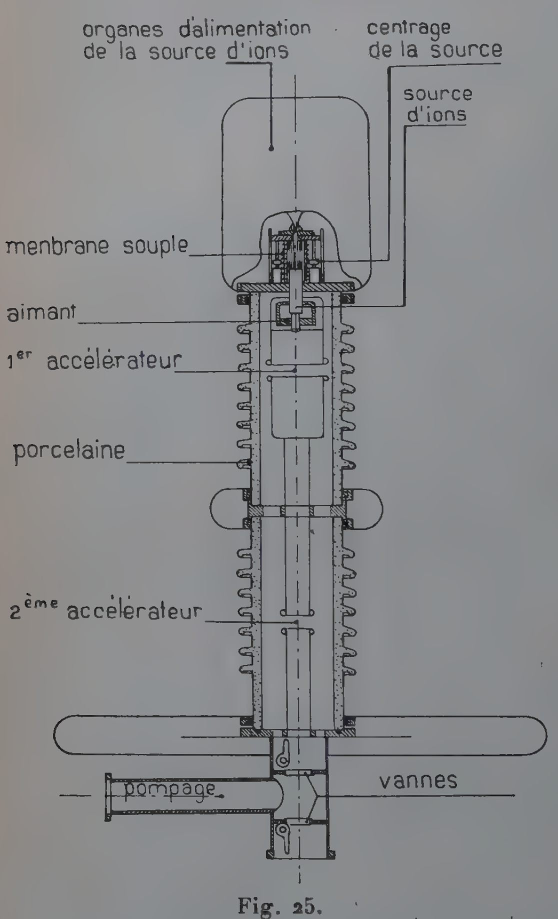
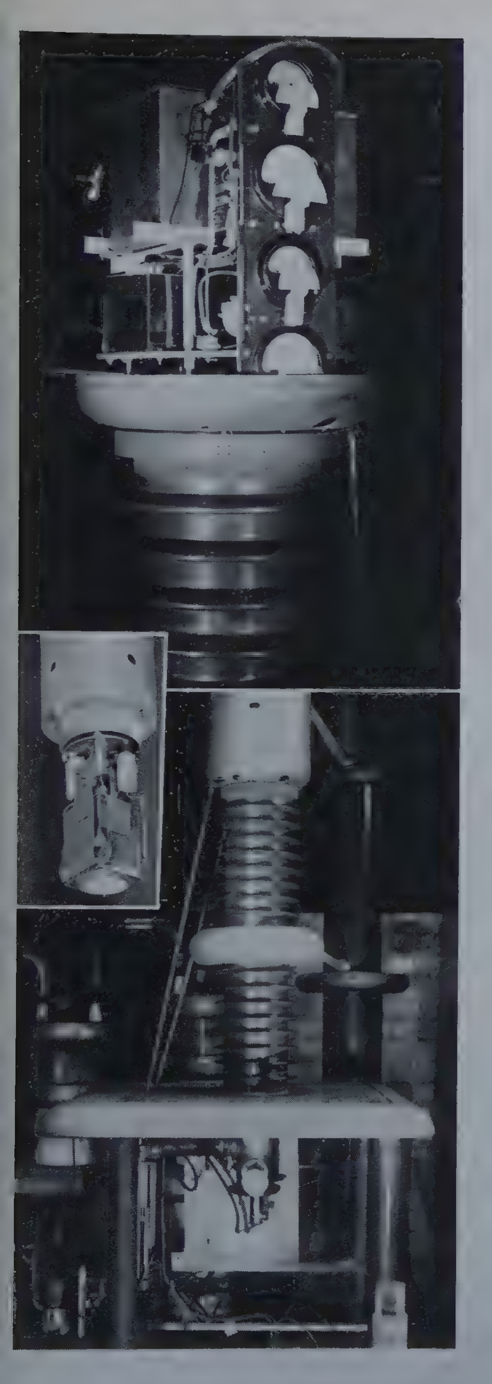


Fig. 25.
Dessin d'ensemble du tube accélérateur.

L'aimant donnant un champ de 1 000 gauss est placé dans le vide comme on peut le voir sur le dessin général du tube.

Remarquons (fig. 26) que la chambre d'ionisation a été agrandie de manière à éloigner ses parois de la décharge pour limiter la recombinaison des ions atomiques favorisée par la proximité des parties métalliques.

Deux filaments montés de chaque côté de la chambre d'ionisation peuvent être alimentés séparément. Un seul suffit pour émettre le courant électronique nécessaire ; l'autre sert de rechange. Le changement s'effectue immédiatement à l'aide d'un commutateur accessible de l'extérieur de la cloche. Nous n'avons pu déterminer exactement la vie de l'ensemble des deux filaments, mais il est certain qu'elle est beaucoup plus constante que lorsqu'on ne dispose que d'un seul filament. Le démontage de la source et le changement des filaments s'effectuent en une demi-



=

Fig. 1 *(en haut).* — Ensemble d'alimentation de la source d'ions sur le tube accélérateur.

Fig. 2 *(en bas).* — Vue d'ensemble du tube accélérateur.

Fig. 3 *(En cartouche ; au milieu).* — Source d'ions montée sur le tube accélérateur.

=

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

heure environ. Il serait intéressant de prévoir une seconde source de rechange. Le changement pourrait s'opérer alors en quelques minutes.

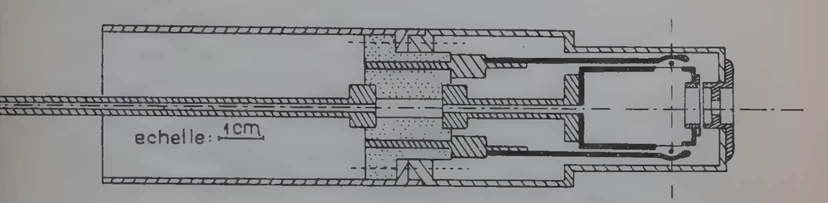


Fig. 26. — Source d'ions montée sur le tube accélérateur.
Les parois de la chambre d'ionisation ont été éloignées du faisceau électronique.

Le montage sur le tube de la source définitive, qui permettrait d'élever le courant ionique de 0,6 mA à 1 mA et d'améliorer le rendement gazeux, a été envisagé ; mais cela demanderait des modifications mécaniques importantes.

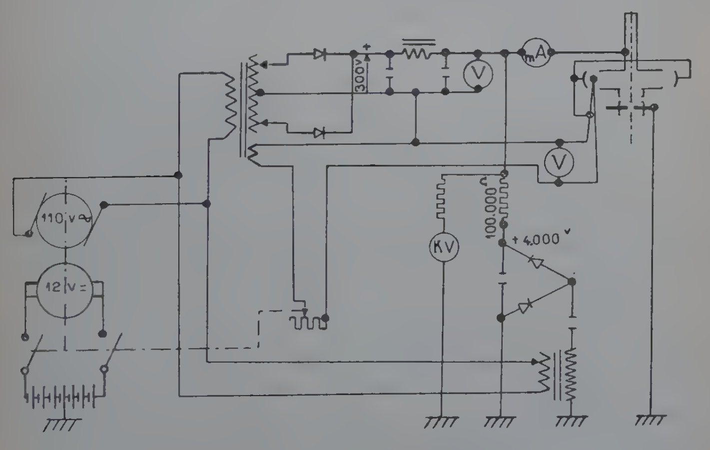


Fig. 27. — Schéma des circuits électriques d'alimentation de la source d'ions sur le tube accélérateur.

Le schéma de la figure 27 indique le montage électrique du système d'alimentation de la source d'ions. La photo IV, 1 montre une vue d'ensemble de ses différents organes protégés normalement par une cloche en aluminium (partie supérieure de la vue d'ensemble du tube).

Une batterie d'accumulateurs de 12 V, 75 AH, alimente une commutatrice 12 V, 110 V — 50 ∼ qui est reliée à deux transformateurs. Le premier alimente un montage Greinacher à un étage de 3500 V pour l'extraction. Le deuxième est monté avec un redresseur de 500 V — 20 mA, servant à l'alimentation de la décharge. Les éléments redresseurs sont des empilages de rondelles fer-sélénium de très petites dimensions.

Toute l'installation a été prévue isolée pour 12 000 V et avec la possibilité de rajouter quelques étages au montage Greinacher. Des commutateurs agissant sur le primaire ou le secondaire des transformateurs permettent de régler les tensions.

Le réglage électrique de la source s'effectue par une seule commande qui, dans sa course d'un tour, commence par fermer l'interrupteur général et agit ensuite sur le rhéostat de chauffage de la cathode. Une deuxième commande actionne le robinet à aiguille réglant l'arrivée de gaz. Les transmissions s'effectuent par des cannes isolantes (visibles sur les figures 1 et 2 de la planche IV), en carton bakélisé, entraînées par des petits moteurs, commandés à distance du tableau général par boutons poussoirs « marche avant » et « marche arrière ».

Les quatre appareils de mesure visibles sur la photographie n° 8, contrôlent la haute tension d'extraction V_{ex}, la tension de décharge V_d, la tension de chauffage du filament et le courant de décharge I_d. Ils sont lus du tableau général de commande à l'aide d'un périscope grossissant. Cet appareil, construit au laboratoire est composé d'une lunette de 60 cm de distance focale, coudée près de l'oculaire avec interposition d'un prisme. Le tube de 3,50 m de long se termine par un miroir pouvant osciller de quelques degrés autour de son axe. Le bouton moleté visible à la partie inférieure du périscope commande cette oscillation et permet de balayer tout le champ des quatre appareils de mesure de la source d'ions situés à 8 m environ.

L'autonomie de fonctionnement de la source est d'abord limitée par la batterie d'accumulateurs qui se décharge en 12 heures. Pour un fonctionnement intermittent, la recharge peut s'effectuer pendant la nuit par l'intermédiaire d'une prise accessible de l'extérieur de la cloche. Pour un fonctionnement quasi continu, un changement de batteries pourrait s'effectuer en quelques minutes.

Le gaz à ioniser est stocké dans un ballon de 2 litres permettant une marche d'une centaine d'heures avec la source actuelle et 200 heures avec la source définitive.

Système optique. Électrodes d'accélération. — L'accélération se fait en deux chutes identiques (300 à 350 kV chacune, au maximum). Le premier accélérateur est du type à « lentille cathodique ». L'énergie d'entrée de 3 kV est négligeable devant l'énergie de sortie de 300 kV.

Nous avons vu que le foyer d'un tel système se trouve toujours aux environs du plan de jonction des deux électrodes. L'image du diaphragme de la source doit se former à 150 cm environ du foyer, en négligeant l'effet de la seconde lentille.

Nous avons choisi une distance focale de 40 cm, ce qui donne un grossissement de $150/40 = 3,7$.

Le diaphragme de la source de 0,3 cm de dimension moyenne doit donner une image de 1,1 cm. La distance focale choisie demande un diamètre d'électrode de 24 cm (distance focale = 1,8 diamètre ; voir les courbes du chapitre V). Ces mêmes courbes donnent la profondeur du cylindre anodique correspondant à la distance d'image choisie : soit 0,8 diamètre.

Le fond du cylindre anodique est percé d'une ouverture de 2 cm de diamètre. La position de la source d'ions derrrière cette ouverture est réglable, longitudinalement et latéralement, de l'extérieur, par l'intermédiaire de membranes élastiques.

Remarquons que le réglage de l'image est pratiquement indépendant de la tension d'accélération, ainsi que la source d'ions et son aimant.

La distance des électrodes a été réglée de manière à être au-dessous du seuil de décharge dans le vide (5 cm environ). Le métal utilisé est du cuivre chromé.

Partie inférieure du tube. Pompage. Cible. — La figure 25 montre à sa partie inférieure le départ vers l'installation de pompage, la bride de fixation du porte-cible, ainsi que le dispositif de deux vannes permettant d'isoler le tube, les pompes, ou la cible.

L'installation de pompage comprend une pompe principale à vapeur d'huile de 100 l/seconde, deux pompes d'amorçage à vapeur d'huile en parallèle de 10 l/seconde et une pompe mécanique à deux étages.

La meilleure méthode pour obtenir une cible propre et à bon contact thermique avec son support est la vaporisation sur place. Le lithium est contenu dans un tube en acier chauffé par bombardement électronique.

Après un certain temps de fonctionnement, la cible se salit (huile venant des pompes ou impuretés apportées sous forme d'ions) ; il est possible de la rénover en déposant une nouvelle couche de lithium. La réserve de lithium permet environ 50 vaporisations successives sans démontage.

Le porte-cible, refroidi par une spire de tube de cuivre à circulation d'eau, est maintenu uniquement par la pression atmosphérique. Le joint en caoutchouc est suffisant pour assurer l'isolement nécessaire à la mesure du courant d'ions.

Tableau de commande. — Le tableau de commande a dû être protégé efficacement contre le rayonnement X émis par les électrons secondaires remontant dans le tube. Il est placé derrière le mur en éléments apparents, visible dans le fond à droite de la figure 2 de la planche IV (mur formé d'une double paroi d'agglomérés de ciment, remplie de sable).

Résultats d'essais du tube. — Les essais du tube comportent la montée en tension et en intensité ainsi que l'analyse du faisceau ou la mesure de son efficacité dans les réactions nucléaires avec la cible.

Il est bien connu, que lorsque l'on met sous tension des pièces métalliques neuves placées sous vide, il se produit de multiples amorçages qui s'atténuent avec le temps (7). La tension ne peut être augmentée que très progressivement. Ceci est sans doute dû aux gaz contenus dans le métal qui favorisent des phénomènes d'ionisation. Au bout d'un temps relativement court (quelques heures), ces phénomènes disparaissent.

Mais lorsque les ions sont envoyés dans le tube, il se produit de nouvelles décharges, ainsi qu'un débit d'électrons secondaires. Ce débit qui a tendance à diminuer, mais beaucoup plus lentement, échauffe les électrodes et spécialement la source d'ions. Il n'est donc possible d'augmenter le courant d'ions que progressivement, au même titre que la tension.

Les résultats suivants, qui peuvent être encore améliorés, ont été obtenus :

200 µA	d'ions	pour	650 kV
350 »		»	600 »
500 »		»	550 »

Le dispositif d'analyse magnétique du faisceau n'étant pas parfaitement au point, la proportion d'atomes ionisés a été déterminée indirectement à l'aide de la réaction nucléaire (D, *n*) du deutérium sur le lithium.

Le rendement en neutrons de cette réaction est connu (1) avec du deutérium atomique pur. Il suffit de le comparer avec le rendement du tube pour déterminer la proportion d'atomes contenus dans le faisceau.

L'intensité neutronique s'exprime par comparaison avec un émetteur de neutrons formé de radium + béryllium, en grammes équivalents de radium.

Les neutrons sont ralentis dans un bloc de paraffine et détectés au moyen d'un échantillon d'oxyde de vanadium qui devient radioactif avec une période de l'ordre de quatre minutes.

On place tout d'abord une source de (0,5 g Ra + Be) au point qui

sera ultérieurement occupé dans la paraffine, par le centre de réaction de la cible (fig. 28).

On mesure l'activité du vanadium, on place ensuite la paraffine autour de la cible et on mesure de nouveau l'activité du vanadium pour différentes intensités du faisceau d'ions.

Les courbes de l'équivalent en radium en fonction de la tension d'accélération obtenues par Amaldi, avec du deutérium atomique pur, et par nous, avec un mélange de deutérium atomique et molé-

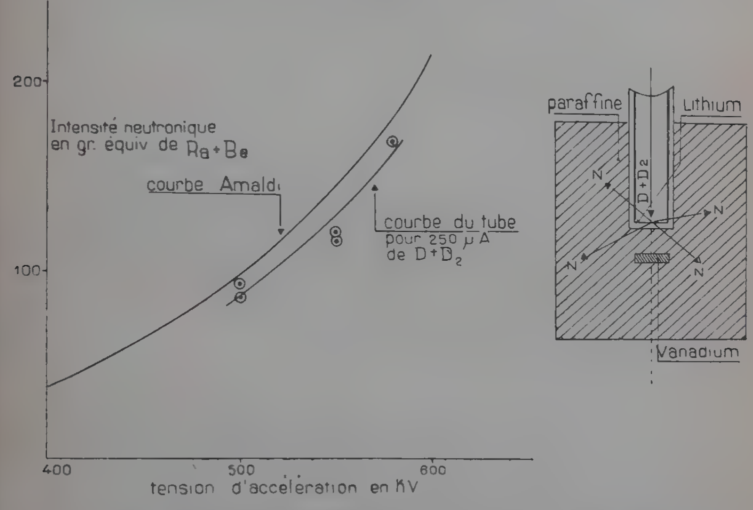


Fig. 28. — Rendement en neutrons en fonction de la tension d'accélération. Comparaison avec les résultats d'Amaldi.

culaire, sont représentées sur la figure 28 (ramenées à une intensité de 250 ions).

Appelons I_a et I_m les intensités d'atomes et de molécules. Les atomes composant les ions moléculaires ont une énergie moitié de celle des atomes isolés. D'autre part, l'intensité neutronique varie à peu près comme le cube de la tension d'accélération. La participation des atomes formant les molécules est donc 8 fois moins importante que celle des atomes isolés.

On peut donc écrire, pour l'énergie 600 kev :

$$K(8I_a + 2I_m) = 190 \text{ pour nous}$$

et

$$K(I_a + I_m) = 213 \text{ pour Amaldi.}$$

On trouve :

$$\frac{I_a}{I_a + I_m} = \boxed{0,84}$$

CONCLUSION

A l'époque où les grands accélérateurs à haute fréquence se multiplient dans le monde et rivalisent d'énergie, il pourrait être tentant de croire à la désaffection des modestes tubes à haute tension. Nous pensons que cette opinion serait un peu hâtive et superficielle. Il est en effet certain que les possibilités d'énergie d'un accélérateur à haute fréquence peuvent être compensées par les possibilités de précision d'un tube à haute tension.

La tension de notre accélérateur est très inférieure à celles atteintes dans les appareils sous pression (type Van de Graaff), mais l'étude ou l'utilisation des rayonnements des réactions de résonance à bas seuil d'énergie, comme $(p-\gamma)$ du lithium et du bore, sont loin d'être épuisées. L'intensité de ces réactions n'est fonction que du débit d'ions accélérés. Celui-ci est principalement limité par la production du générateur d'ions ; aussi l'intérêt des accélérateurs à tension relativement basse grandira d'autant plus que l'on saura réaliser des sources d'ions à rendement élevé.

L'utilisation en générateur de neutrons n'est pas non plus négligeable. Les perfectionnements de ce genre d'accélérateurs ont abouti, comme toujours, à une grande simplification. Notre appareil fonctionne maintenant presque aussi simplement qu'un tube à rayons X ordinaire.

Il est possible, que dans l'avenir, de telles petites unités productrices de neutrons, plus commodes que les réacteurs nucléaires, soient demandées par l'industrie, notamment pour l'analyse chimique par radioactivation (34), pour l'analyse cristallographique (25) ou peut-être même pour la « neutrographie » de pièces épaisses de fonderie.

Le montage du tube et du générateur électrique, dans une cuve à huile, constituerait un ensemble très maniable.

L'adaptation de notre source d'ions annulaire sur un accélérateur à haute tension serait un grand pas vers l'augmentation de puissance de ce genre d'appareil.

Il serait enfin intéressant de mettre au point la source à chambre d'ionisation allongée, applicable à un séparateur d'isotopes, dont nous avons décrit le principe.

BIBLIOGRAPHIE

(1) AMALDI. — *Rev. Mod. Phys.*, 1937, 330.
(2) ARDENNE. — *Z. Physik*, 1943, **121**, 236.
(3) BAYLY et WARD. — *Can. J. Research.* A, 1948, **26**, 69.
(4) BERNARD. — *C. R. Ac. Sci. Fr.*, 1953, **236**, 185.
(5) BERNAS et SARROUY. — *C. R. Ac. Sc. Fr.*, **233**, 1092.
(6) BRODE. — *Rev. Mod. Phys.*, 1933, **5**, 258.
(7) BRUCK et PRÉVOT. — *Rapport C. E. A.*, nº 189, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay (Seine-et-Oise).
(8) CASSIGNOL. — *Letter in Nature*, 1950, **166**, 233.
(9) CHICK et MIRANDA. — *J. Sci. Inst.* (G.-B.), 1950, **27**, 337.
(10) COUCHET. — *C. R. Ac. Sci. Fr.*, 1952, nº 17, 944.
(11) COURANT, LIVINGSTON et SNYDER. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 1190.
(12) DAVISSON et CALBICK. — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 585.
(13) DURAND. — *C. R. Ac. Sci. Fr.*, 1951, **232**, 314.
(14) ENGEL et STEENBECK. — *Elektrische Gasentladungen*, 1932, **1**, 35.
(15) FIELD, SPANGENBERG et HELM. — *Electr. Communication U. S. A.*, 1947, **24**, 108.
(16) FINKELSTEIN. — *Rev. Sci. Inst.*, 1940, **11**, 94.
(17) HEIL. — *Z. Physik.*, 1942, **120**, 212.
(18) HERRMANN et WAGENER. — *The Oxide Coated Cathode*, vol. 2, p. 44. London : Chapman and Hall.
(19) KISTEMAKER et DOUWES DEKKER. — *Physica*, 1950, **16**, 199.
(20) LAMAR, BUECHNER et VAN DE GRAFF. — *J. Appl. Phys.*, 1941, **12**, 132.
(21) LORRAIN. — *Can. J. Res.*, 1947, **25** A, 338.
(22) MASSEY, BURHOP. — Oxford (Clarendon Presse), *Electronic and ionic impact phenomena*, 306-307.
(23) MOAK, REESE et GOOD. — *Nucleonics*, 1951, **9**, 18.
(24) OLIPHANT et RUTHERFORD. — *Proc. Roy. Soc.*, 1933, **141** A, 259.
(25) OZEROV. — *Progr. Sci. Phys. U. R. S. S.*, 1951, **45**, 4, 481.
(26) SOMMERIA. — *J. Rech. C. N. R. S.*, 1948, **7**, 197-206.
(27) SOMMERIA. — *J. Rech. C. N. R. S.*, 1950, **13**.
(28) SOMMERIA. — *J. Phys. Rad.*, 1954, **15**, 126.
(29) SOMMERIA. — *J. Phys. Rad.*, 1952, **13**, 645.
(30) SOMMERIA. — *J. Phys. Rad.*, 1952, **12**, 563.
(31) SOMMERIA. — *J. Phys. Rad.*, 1953, **14**, 555.
(32) SOMMERIA. — *J. Phys. Rad.*, 1952, **13**, 491.
(33) SPANGENBERG, FIELD et HELM. — Research project sponsored by the Federal Telephone and Radio Corporation, Newark, New Jersey.
(34) SUE. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1951, **5-6**, 9 D-32 D.
(35) THONEMANN. — *Thèse* : Faculty of Physical Science, University of Oxford, 1949.
(36) THONEMANN, MOFFATT, ROAF et SANDERS. — *Proc. Phys. Soc*, 1948, **61**, 483.
(37) TRUMP et VAN DE GRAFF. — *J. Appl. Phys.*, 1947, **18**, 327.
(38) TRUMP et VAN DE GRAFF. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 44-45.
(39) WALCHER. — *Z. Physik.*, 1943, **122**, 62.

(40) WEBSTER, VAN DE GRAAFF et TRUMP. — *J. Appl. Phys.*, 1952, **23**, 264.
(41) VEENSTRA et MILATZN. — *Helv. Phys. Acta*, 1950, **23**, 39.
(42) WARD. — *Helv. Phys. Acta*, 1950, **23**, 27.
(43) YARWOOD. — High Vacuum Technic London. Chapman and Hall L. T. D.
(44) ZWORYKIN, MORTON, RAMBERG, HILLIER et VANCE. — New York, John Wiley and sons, 437-457.
Publication reçue après composition de ce texte :
(45) K. DEUTSCHER et D. KAMKE. — *Zeitschrift für Physik*, 1953, Bd. **135**, 380.

SPECTROMÈTRE POUR RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE

ÉTUDE DES RADICAUX LIBRES DANS LES SUBSTANCES IRRADIÉES (RAYONS γ) ET LES CHARBONS [1]

Par Jean UEBERSFELD

INTRODUCTION

Le principe de l'expérience de résonance paramagnétique électronique est de soumettre un corps paramagnétique à deux champs magnétiques :

1) un champ magnétique statique;

2) un champ magnétique alternatif, de fréquence ν, perpendiculaire au champ statique, produit par un circuit résonnant (ou une cavité résonnante si l'on opère en hyperfréquence).

Lorsque la fréquence ν et l'intensité H du champ magnétique statique sont liées par la relation :

$$h\nu = g\beta H \qquad (1)$$

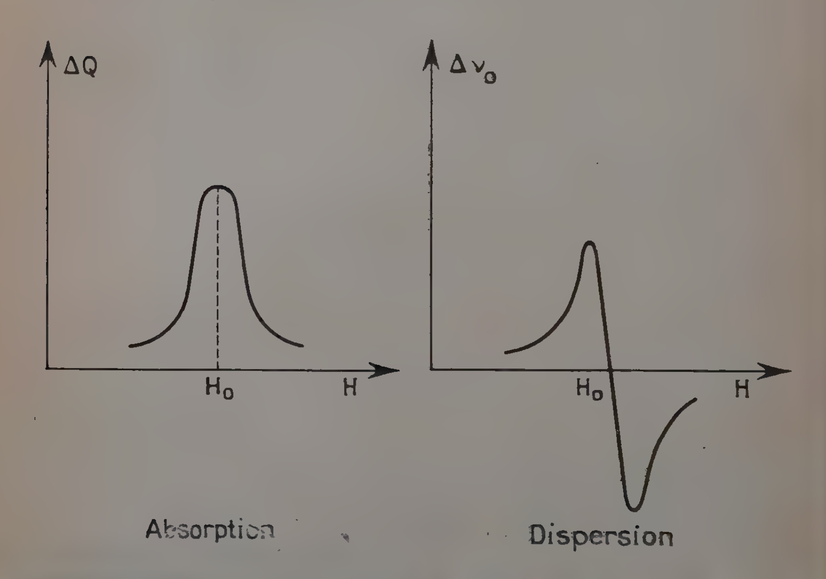
où h est la constante de Planck, β le magnéton de Bohr, g le facteur de Landé, les propriétés radioélectriques du circuit résonnant (ou de la cavité résonnante) sont modifiées. Ces modifications, qui résultent d'une modification des *seules propriétés magnétiques* du corps paramagnétique, se ramènent à une variation ΔQ du coefficient de surtension Q et à une variation $\Delta\nu_0$ de la fréquence de résonance ν_0 du circuit résonnant (ou de la cavité résonnante). ΔQ et $\Delta\nu_0$ sont fonctions du rapport $\frac{\nu}{H}$.

Si la fréquence ν est fixée, la relation (1) est vérifiée pour une valeur H_0 de H et les courbes donnant $\Delta\nu_0$ et ΔQ en fonction de H ont l'allure des courbes de la figure 1. $\Delta\nu_0$ est proportionnelle à la « dispersion » et ΔQ à l' « absorption » paramagnétique du corps étudié.

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris le 13 juin 1955 pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques.

Les courbes de la figure 1 sont les courbes de résonance paramagnétique. Elles permettent d'obtenir de nombreuses informations :

1) le rapport $\frac{\nu}{H_0}$ donne le facteur de Landé g dont la valeur permet



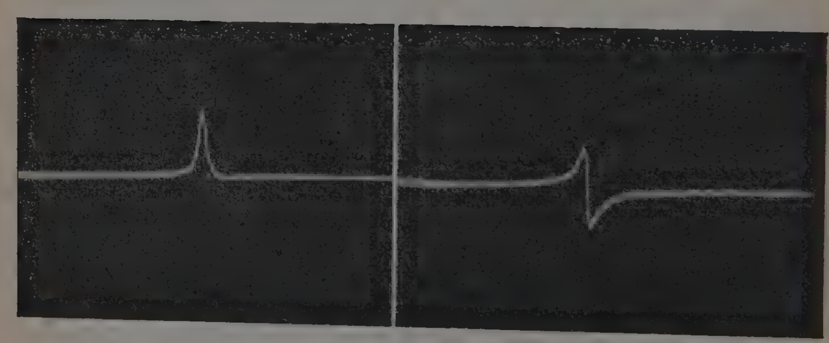


Fig. 1.

d'étudier le couplage du moment orbital et du moment de spin dans les atomes de la structure ;

2) la largeur de la raie est due au champ magnétique créé par les atomes voisins. Cette largeur peut donner des informations sur la structure et les mouvements moléculaires ;

3) nous verrons ultérieurement que les raies de résonance paramagnétique peuvent présenter une multiplicité due, soit au champ électrique cristallin, soit aux moments magnétiques, soit aux

moments électriques quadripolaires des noyaux (structure fine, structure hyperfine des raies).

L'analyse de la multiplicité permet de préciser la configuration du champ cristallin, l'état électronique de la structure paramagnétique, les valeurs des spins et des moments électriques quadripolaires nucléaires.

Depuis la découverte du phénomène de résonance paramagnétique par Zavoisky (24) en 1944, de très nombreux travaux ont été réalisés aux U. S. A., en Angleterre et en U. R. S. S. Ces études ont porté principalement sur les *ions paramagnétiques* ; Bleaney et ses collaborateurs (2) ont, en particulier, étudié systématiquement les ions des groupes du fer et des terres rares. Mais en dehors des ions minéraux, il y a d'autres structures paramagnétiques dont l'étude par la résonance présente un grand intérêt. Nous désignerons ces structures par le vocable général de *corps à liaison libre*, en comprenant par ce terme, aussi bien les radicaux libres « classiques » de la chimie organique, que les corps dont certaines liaisons ont été brisées par tel ou tel processus physico-chimique. Il est possible par la résonance paramagnétique de *localiser* l'électron célibataire ou la liaison brisée, et lorsqu'on envisage un processus déterminé pour rompre une liaison, de chiffrer l' « *efficacité* » de ce processus.

Nous nous proposons dans cette thèse :

1. De décrire un spectromètre pour résonance paramagnétique simple et sensible, d'emploi rapide, que nous avons réalisé en vue d'études physico-chimiques, dans un domaine de température de 100° à 300° K.

2. De montrer comment la résonance paramagnétique nous a permis d'étudier deux problèmes physico-chimiques importants : nous avons pu examiner, d'une part, l'action des radiations ionisantes sur diverses structures et proposer une interprétation théorique ; d'autre part, nous avons pu mettre en évidence la formation de centres paramagnétiques non minéraux dans les substances charbonneuses et préciser le mécanisme de cette formation.

CHAPITRE PREMIER

Le phénomène de la résonance paramagnétique [1].

Rappel de quelques notions générales de magnétisme. — Lorsqu'on soumet un corps à un champ magnétique $\vec{H}$, il apparaît une aimantation résultante $\vec{A}$ telle que :

$$\vec{A} = \chi \vec{H}.$$

[1] Un exposé plus complet est donné dans le *Traité d'Optique* de Bruhat complété par M. Kastler (13).

χ est la susceptibilité (ou susceptibilité statique) de la substance. Elle est rapportée généralement à l'unité de masse. Les corps sont classés en corps diamagnétiques, paramagnétiques, ferromagnétiques suivant le signe et la grandeur de leur susceptibilité.

La susceptibilité des corps diamagnétiques est négative et voisine de 10^{-6} unités C. G. S. e. m. ; celle des corps paramagnétiques est positive et environ cent fois plus grande. Les corps ferromagnétiques ont une très grande susceptibilité positive qui peut aller jusqu'à 100 unités C. G. S. e. m.

Du point de vue atomique, un corps diamagnétique est composé d'atomes ou de molécules dont le moment magnétique est nul.

Les atomes d'un corps paramagnétique ont au contraire un moment magnétique permanent ; les corps ferromagnétiques sont caractérisés en plus par l'existence de domaines où les moments magnétiques de tous les atomes sont parallèles.

Le moment magnétique d'un atome est lié au moment cinétique de cet atome. Plus précisément, si $\vec{\mu}$ est le moment magnétique de l'atome, on a :

$$\vec{\mu} = g\beta\vec{J}$$

où β est le magnéton de Bohr, g le facteur de Landé et J le moment cinétique de l'atome (en unité $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h étant la constante de Planck).

Le facteur g est donné par l'équation :

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

où J, L et S sont respectivement les nombres quantiques de moment cinétique total, de moment orbital et de moment de spin.

On pose souvent :

$$\vec{a} = \hbar\vec{J}$$

et :

$$\vec{\mu} = \gamma\vec{a}$$

$\gamma = \frac{g\beta}{\hbar}$ est le rapport gyromagnétique de la substance.

La résonance paramagnétique. — ***Représentation classique.*** — Bloch a montré (5) que les moments magnétiques des structures paramagnétiques pouvaient être assimilés à des gyroscopes. Le mouvement de leur résultante macroscopique $\vec{\mathfrak{M}}$ dans un champ magnétique $\vec{H}$ est régi par l'équation :

$$\frac{d\vec{\mathfrak{M}}}{dt} = \gamma\vec{\mathfrak{M}} \wedge \vec{H}.$$

Considérons un repère tournant avec la rotation $\vec{\omega}$ par rapport au repère fixe (les origines des deux repères coïncident). L'extrémité de $\vec{\mathcal{M}}$ (dont l'origine est supposée en O) est animée par rapport à ce nouveau trièdre d'une vitesse $\left(\frac{d\vec{\mathcal{M}}}{dt}\right)_r$.

On a évidemment :

$$\frac{d\vec{\mathcal{M}}}{dt} = \left(\frac{d\vec{\mathcal{M}}}{dt}\right)_r + \vec{\omega} \wedge \vec{\mathcal{M}}.$$

L'équation (1) donne alors :

$$\left(\frac{d\vec{\mathcal{M}}}{dt}\right)_r = \gamma\vec{\mathcal{M}} \wedge \vec{H} + \vec{\mathcal{M}} \wedge \vec{\omega}$$

ou :

$$\left(\frac{d\vec{\mathcal{M}}}{dt}\right)_r = \gamma\vec{\mathcal{M}} \wedge \vec{H}_r \qquad \text{avec :} \qquad \vec{H}_r = \vec{H} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}.$$

Cette dernière équation est l'équation d'évolution du moment magnétique, l'évolution étant étudiée par un observateur lié au repère tournant. Pour cet observateur, l'effet de la rotation se traduit par l'addition d'un terme $\frac{\vec{\omega}}{\gamma}$ au champ $\vec{H}$ appliqué.

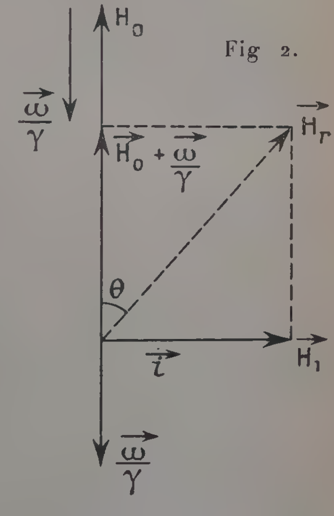


Fig 2.

Soit alors une direction fixe de vecteur unitaire $\vec{k}$ et soit $\vec{\omega} = -\omega\vec{k}$ le vecteur rotation du trièdre mobile. Appliquons l'équation précédente dans le cas où le champ magnétique $\vec{H}$ se compose de deux parties :

1) un champ magnétique $\vec{H}_0$ parallèle au vecteur $\vec{k}$ $\vec{H}_0 = H_0\vec{k}$;

2) un champ tournant $\vec{H}_1$ perpendiculaire à $\vec{k}$ et tournant à la vitesse angulaire ω, soit $\vec{H}_1 = H_1\vec{i}$.

L'intensité H_1 est supposée très faible par rapport à H_0. Le champ apparent appliqué, vu par un observateur tournant avec H_1, est (fig. 2) :

$$\vec{H}_r = \left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right)\vec{k} + H_1\vec{i}.$$

Cet observateur verra précessionner les moments magnétiques autour de $\vec{H}_r$ avec la vitesse angulaire :

$$\omega_r = -\gamma H_r.$$

Posons $\omega_0 = \gamma H_0$, on obtient, puisque $\vec{k}$ et $\vec{i}$ sont orthogonaux :

$$H_r = \frac{1}{\gamma}\sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma H_1)^2} \qquad H_r = |\vec{H}_r|$$

et :

$$\omega_r = \sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma H_1)^2} \qquad \omega_r = |\vec{\omega}_r|.$$

L'angle θ de $\vec{H}_r$ et de $\vec{H}_0$ est défini par les deux équations :

$$\cos\theta = \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_r} \qquad \sin\theta = \frac{\gamma H_1}{\omega_r}.$$

En l'absence de $\vec{H}_1$ le moment macroscopique $\vec{\mathfrak{M}}$ est dirigé suivant $\vec{H}_0$.

L'établissement de $\vec{H}_1$ (dont l'amplitude est faible devant $\vec{H}_0$) ne modifie pas sensiblement cet état et l'angle de $\vec{H}_r$ et de $\vec{H}_0$ reste pratiquement nul.

Mais lorsque ω devient très voisin de ω_0, il y a *résonance* et l'on a :

$$\vec{H}_r = \vec{H}_1.$$

L'angle θ de $\vec{H}_0$ et de $\vec{H}_r$ devient voisin de $\frac{\pi}{2}$ et le moment $\vec{\mathfrak{M}}$ qui tend à précessionner autour de $\vec{H}_1$ avec la vitesse angulaire $\omega_1 = -\gamma H_1$ peut dans ces conditions s'incliner notablement par rapport à $\vec{H}_0$ et échanger de l'énergie avec H_1.

Ce phénomène est celui de la résonance magnétique ; $\frac{\omega_0}{2\pi}$ est la fréquence de résonance.

Aspect quantique. — L'énergie potentielle prise par un dipôle magnétique (de moment $\vec{\mu}$) dans un champ magnétique $\vec{H}$ est donnée par la formule :

$$W = -\vec{\mu}.\vec{H}.$$

Soit un atome paramagnétique de moment cinétique $\hbar J$ (nombre quantique J). L'énergie prise par l'atome est alors :

$$W = -\gamma\hbar\vec{J}.\vec{H} = -\gamma\hbar HM$$

où M est le nombre quantique magnétique (qui prend $2J + 1$ valeurs). Il y a donc $2J + 1$ niveaux énergétiques appelés sous-niveaux Zeeman. Un champ électromagnétique de fréquence et d'orientation convenables peut interagir avec le système des moments magnétiques en excitant des transitions entre les sous-niveaux Zeeman. Ces transitions sont du type dipolaire magnétique, les règles de sélection étant définies par $\Delta M = \pm 1$.

Les fréquences correspondantes ν_0 sont données par la relation :

$$h\nu_0 = W_M - W_{M+1} = \gamma\hbar H_0$$

ou :

$$\omega_0 = \gamma H_0, \qquad \omega \text{ étant la pulsation } (\omega = 2\pi\nu).$$

On retrouve la valeur de la précession gyroscopique. On peut donc dire qu'à la résonance il y a transitions entre les sous-niveaux Zeeman ou précession gyroscopique autour du champ magnétique H_1.

Ce sont deux manières équivalentes de parler qui traduisent dans deux langues différentes le même fait physique.

Si l'on remplace le magnéton de Bohr β et la constante de Planck h par leurs valeurs et si l'on tient compte de ce que le facteur de Landé g est souvent voisin de 2 en résonance paramagnétique électronique, la relation $\nu_0 = g\frac{\beta}{h}H_0$ s'écrit $\nu_0 \# 3H_0$ où ν_0 est exprimé en mégahertz et H_0 en gauss.

Nous voyons donc que la fréquence de résonance se trouve dans le domaine hertzien pour les champs magnétiques couramment réalisés au laboratoire (inférieure à 30 000 gauss) et que le quantum d'énergie mis en jeu dans une transition de résonance magnétique est inférieur à $6 \cdot 10^{-16}$ erg.

Absorption d'énergie en résonance paramagnétique. Temps de relaxation. — Les raisonnements précédents ont montré la possibilité d'échanges d'énergie entre le système des moments magnétiques et le champ H_1. Pour montrer qu'il y a effectivement absorption d'énergie, il faut non plus considérer le système des moments magnétiques comme isolé mais faire intervenir des mécanismes de relaxation qui permettent au système des moments magnétiques de transmettre leur énergie au milieu.

Ces mécanismes sont dus à l'interaction des moments magnétiques avec le milieu (réseau) et aux interactions mutuelles de ces derniers.

Point de vue macroscopique. — On peut étendre à la résonance paramagnétique électronique la théorie développée par Bloch (5) pour la résonance paramagnétique nucléaire.

On introduit deux temps caractéristiques, le temps de relaxation

spin-réseau T_1 et le temps de relaxation spin-spin T_2. T_1 chiffre le temps mis par les moments magnétiques à transférer de l'énergie au milieu. T_2 caractérise le temps de retour de la résultante des moments magnétiques sur le champ continu H_0 lorsque le champ tournant H_1 est supprimé; T_2 chiffre ainsi le temps mis par les moments magnétiques à perdre leur cohérence à la suite de leurs interactions mutuelles.

En résonance paramagnétique électronique, le couplage des moments au milieu est en général très énergique, ce qui donne des temps de relaxation spin-réseau très courts, de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-10} secondes. Le temps de relaxation spin-spin T_2 est également très court car l'interaction entre les dipôles magnétiques est grande.

Les temps T_2 sont de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-10} secondes.

Point de vue quantique. — Si les différents sous-niveaux magnétiques sont équipeuplés, les transitions d'absorption et les transitions d'émission stimulée (l'émission spontanée étant négligeable dans les transitions de fréquence hertzienne) se compensent et l'échange d'énergie entre les moments magnétiques et le champ H_1 est nul.

En fait, les moments magnétiques sont en équilibre thermique avec le milieu et la population de chacun des sous-niveaux magnétiques est proportionnelle au facteur de Boltzmann ; les niveaux les plus bas sont donc les plus peuplés.

Le champ H_1 tend à remplir les niveaux supérieurs et il y a bien absorption d'énergie ; cette absorption est continue si le champ H_1 est suffisamment faible pour permettre aux phénomènes de relaxation de rétablir l'équilibre thermique.

Si H_1 devient trop intense les niveaux tendent à devenir équipeuplés et l'absorption cesse (saturation).

CHAPITRE II

Caractères des raies de résonance paramagnétique.

PREMIÈRE PARTIE. — **Les divers facteurs dont dépend la forme des raies** — Dans le chapitre premier, nous avons étudié le principe de la résonance magnétique ; nous allons préciser maintenant les divers caractères de ce phénomène.

Notons tout d'abord qu'il existe deux modes de représentation équivalents de la résonance paramagnétique.

La fréquence ν du champ tournant et l'intensité H du champ continu jouant des rôles symétriques, on peut étudier les variations de l'énergie absorbée soit en fonction de ν (en laissant H fixe), soit en

fonction de H (en laissant ν fixe) ; c'est cette dernière méthode qui est la plus utilisée pour des raisons de commodité expérimentale.

De toute manière la résonance paramagnétique se traduit par l'apparition d'une *raie d'absorption.*

Si l'on veut essayer de prévoir théoriquement la forme d'une telle raie, il faut faire intervenir les facteurs suivants :

a) agitation thermique des structures douées de moment magnétique ;

b) interaction magnétique dipolaire entre les moments magnétiques ;

c) action du champ électrique du réseau sur les niveaux énergétiques ;

d) action du noyau : cette action pouvant être soit magnétique (par suite du spin nucléaire), soit électrique (par suite du moment quadripolaire du noyau).

Deuxième partie. — **Temps de relaxation des courbes de résonance.** — ***Forme générale des raies.*** — Lorsque les mouvements moléculaires sont importants, les équations de Bloch sont valables et leur intégration montre que la courbe de résonance doit avoir une forme de Lorentz. C'est le cas des liquides. Si ΔH est la largeur à mi-hauteur de la courbe de résonance, on a :

$$\Delta H = \frac{1}{\gamma T_2} \tag{1}$$

γ étant le rapport gyromagnétique et T_2 le temps de relaxation spin-spin.

Dans le cas des solides (mouvements moléculaires faibles) les courbes sont généralement gaussiennes et si l'interaction spin-spin est supérieure à l'interaction spin-réseau (cas général) la contribution de T_1 à la largeur de la courbe est négligeable.

Largeur des raies. Effet d'échange. — Van Vleck (23) a tenté de déterminer théoriquement la largeur à mi-hauteur des courbes de résonance en admettant que l'interaction spin-spin était d'origine purement dipolaire.

Pratiquement, les largeurs déterminées ainsi sont plus grandes que les largeurs expérimentales. Van Vleck a pu rendre compte de ce rétrécissement en introduisant une interaction d'un type spécial qu'il nomme interaction d'échange.

On peut donner l'image suivante de l'effet d'échange : l'électron non apparié responsable du moment magnétique permanent peut s'échanger entre deux ou plusieurs structures paramagnétiques voisines ; cet échange — s'il est suffisamment rapide — a pour effet de

réduire la *valeur moyenne* du champ magnétique créé à l'endroit d'un moment donné par les moments voisins.

Anderson et Weiss (2) ont développé cette idée et ont donné un traitement théorique complet de l'effet d'échange. Ils ont montré que la largeur de raie est de la forme :

$$\Delta H = \frac{< \Delta H >_{dip}}{J}$$

où $< \Delta H >_{dip}$ est la largeur de raie qui serait due à la seule interaction dipolaire, et J l'intégrale d'échange.

La théorie montre de plus que lorsque l'échange devient très important, la courbe de résonance prend une forme de Lorentz.

Le rétrécissement par effet d'échange est particulièrement sensible dans le cas des radicaux libres ; nous reviendrons sur ce point au chapitre V.

Troisième partie. — **Structures fine et hyperfine. Théorie d'Abragam et Pryce** (1). — Nous avons étudié jusqu'ici l'influence des moments magnétiques voisins et de l'agitation thermique ; nous avons vu que cette influence se traduisait par une modification de la forme des raies d'absorption par résonance paramagnétique. Il reste à étudier l'influence des deux derniers facteurs annoncés dans la première partie de ce chapitre : le champ électrique du réseau et les propriétés électriques et magnétiques du noyau.

Ces facteurs pourront dans certains cas, non plus seulement modifier la forme des raies, mais aussi sa structure. Nous allons indiquer rapidement les bases physiques de l'influence de ces deux facteurs, puis nous donnerons la théorie phénoménologique d'Abragam et Pryce qui permet d'interpréter les spectres.

Dans toute cette partie, nous supposerons négligeables les causes d'élargissement de la raie étudiées dans la deuxième partie de ce chapitre.

Action d'un champ cristallin (1). ***Structure fine.*** — Nous avons vu au chapitre premier que la raie de résonance paramagnétique était due aux transitions dipolaires magnétiques entre 2J + 1 sous-niveaux Zeeman de l'état correspondant aux nombres quantiques L, S et J (nous dirons « état J »).

Il y a 2J transitions possibles mais si l'on admet, comme nous l'avons fait, que les 2J + 1 sous-niveaux Zeeman sont équidistants, les 2J transitions ne donnent qu'une raie de résonance.

Or le champ cristallin, agissant par effet Stark, peut lever la dégé-

(1) L'étude d'une telle action est analogue à celle effectuée pour l'interprétation des spectres optiques.

nérescence de l'état J : seule subsiste alors la dégénérescence de Kramers, c'est-à-dire la dégénérescence des niveaux $\pm M$ (M nombre quantique magnétique).

Il est donc possible d'observer dans certains cas les 2J raies de résonance paramagnétique ; c'est ce que l'on appelle la « structure fine de la raie ».

En fait l'observation de la structure fine (et sa forme) dépend essentiellement de l'ordre de grandeur de l'action du champ cristallin ; le champ électrique peut rompre ou non le couplage entre le moment orbital $\vec{L}$ et le moment de spin $\vec{S}$ (« couplage spin-orbite » ou « couplage LS »).

Le champ cristallin peut rompre le couplage LS. — Le moment cinétique total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ perd sa signification physique et il faut considérer indépendamment les moments $\vec{L}$ et $\vec{S}$.

C'est le cas de la plupart des ions du groupe du fer. Le niveau orbital L est décomposé en un certain nombre de niveaux qui dépendent de la symétrie du champ cristallin. Ces niveaux ont des écarts considérables de l'ordre de 10 000 cm^{-1}. Généralement, seul le niveau le plus bas est peuplé et il n'y a qu'un seul état orbital à considérer ; toutefois, on rencontre des exceptions à cette règle.

En tous cas, les niveaux orbitaux ainsi obtenus ne sont pas influencés par le champ magnétique.

Le moment orbital peut être considéré comme « étouffé » par le champ cristallin.

Le seul moment magnétique capable de s'orienter sous l'action d'un champ magnétique est donc le moment de spin $\vec{S}$. Si $\vec{S}$ était complètement libre, on obtiendrait sous l'action d'un champ magnétique $2S + 1$ sous-niveaux Zeeman équidistants et une seule raie d'absorption. Toutefois, ces niveaux sont influencés par le champ électrique grâce à un résidu de couplage spin-orbite. La dégénérescence des niveaux de spin est alors levée partiellement ; seule subsistant la dégénérescence de Kramers.

Si les niveaux ainsi séparés sont trop éloignés (résidu de couplage spin-orbite fort), il sera impossible de détecter la résonance paramagnétique à des fréquences radioélectriques. Si au contraire, la séparation est faible (de l'ordre de 1 cm^{-1}), on pourra observer dans le domaine radioélectrique une transition dipolaire magnétique entre les niveaux de spin, même en l'absence de champ magnétique.

De toutes façons, un champ magnétique lève la dégénérescence de Kramers et permet l'observation de 2S raies.

D'autre part, la notion de facteur de Landé, tel que nous l'avons défini dans le chapitre premier, perd toute signification.

Pour chaque transition de résonance paramagnétique, on définit

un nombre g tel que l'on ait $h\nu = g\beta H$, ν étant la fréquence de la transition et H étant le champ magnétique appliqué.

Ce nombre g qui est une généralisation du facteur de Landé a été appelé par Kittel « facteur de séparation spectroscopique ». Nous garderons la dénomination de facteur de Landé en notant que dans le cas des cristaux, ce facteur de Landé dépend de l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes cristallins.

Le champ cristallin ne peut rompre le couplage spin-orbite. — Ce cas est celui des ions de la plupart des terres rares : les moments $\vec{L}$ et $\vec{S}$ sont produits par les électrons de la couche incomplète $4f$ et sont protégés de l'action du champ cristallin par l'effet d'écran des couches complètes extérieures. Le vecteur $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ conserve donc sa signification physique.

Le champ cristallin lève la dégénérescence de l'état fondamental J (seule subsiste la dégénérescence de Kramers). La séparation des niveaux est de l'ordre de 100 cm^{-1} ; les transitions $\Delta M = 1$ (en présence d'un champ magnétique qui lève la dégénérescence de Kramers) sont donc du domaine infra-rouge; la seule tradition $\Delta M = 1$ qui est du domaine des radiofréquences est la transition entre les niveaux $M = +\frac{1}{2}$ et $M = -\frac{1}{2}$.

Cette transition ne peut apparaître que lorsque J a une valeur impaire. C'est ce que vérifie en gros l'expérience.

En réalité, la théorie exacte est assez complexe ; la décomposition des niveaux dépend beaucoup de l'orientation respective du champ magnétique et du champ cristallin ainsi que de la nature de ce dernier.

Action du noyau. Structure hyperfine. — On sait que les noyaux possèdent un moment magnétique qui est produit par un moment de spin $\vec{i}$ (« spin nucléaire »), et un moment électrique quadripolaire. Nous allons voir que les raies de résonance paramagnétique comme les raies optiques sont affectées par ces moments.

Influence du spin nucléaire. — Sous l'action des champs utilisés en résonance paramagnétique, les moments électroniques et nucléaires, J et i respectivement, sont découplés par effet Back-Goudsmit. De même que le moment magnétique des électrons peut prendre $2J + 1$ orientations, le moment nucléaire peut prendre $2i + 1$ orientations correspondant aux $2i + 1$ valeurs du nombre quantique nucléaire m.

En particulier la dégénérescence de l'état nucléaire i est levée et le moment $\vec{i}$ prend ses $2i + 1$ orientations sous l'action du champ magnétique de plusieurs centaines de milliers de gauss que créent

les électrons à l'endroit du noyau (Devant ce champ électronique, le champ appliqué est négligeable).

Chaque sous-niveau Zeeman électronique est donc séparé en $2i + 1$ niveaux distincts.

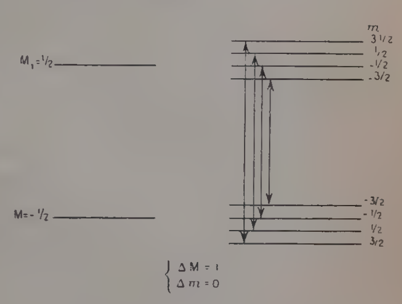
La séparation de ces niveaux dépend du sous-niveau Zeeman électronique (nombre quantique m). Il pourra donc y avoir $2i + 1$ transitions distinctes de résonance paramagnétique, qui forment la « structure hyperfine » de la raie (la terminologie est identique à celle utilisée dans les spectres optiques).

Les règles de sélection sont évidemment $\Delta M = \pm 1$ et $\Delta m = 0$; la règle $\Delta m = 0$ provient de ce que le champ radioélectrique a une action directe négligeable sur le noyau.

Sur la figure 3 on peut voir les niveaux énergétiques et la structure hyperfine de la raie dans le cas où $S = \frac{1}{2}$ et $i = \frac{3}{2}$.

Normalement les composantes de la structure hyperfine sont équidistantes.

Le champ cristallin peut donner un caractère anisotrope à la structure hyperfine, puisqu'il modifie les sous-niveaux électroniques.



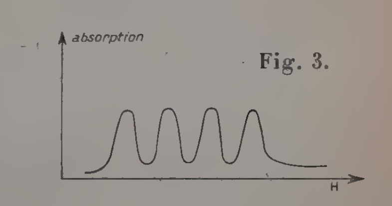


Fig. 3.

Influence du moment électrique quadripolaire. — La répartition non sphérique des nucléons, lorsque le spin nucléaire est supérieur à 1/2, crée un moment électrique quadripolaire eQ (e est la charge élémentaire et Q a les dimensions d'une surface).

Ce moment électrique quadripolaire peut se coupler au gradient du champ électrique des électrons de la structure.

L'énergie de cette interaction est susceptible de modifier *l'égal espacement* des composantes hyperfines ; de plus, le champ tournant appliqué peut agir sur le noyau par l'intermédiaire du couplage précédent ; la présence de raies satisfaisant aux règles de sélection $\Delta M = \pm 1$ et $\Delta m = \pm 1$ est une preuve de l'existence du moment quadripolaire.

Hamiltonien de spin. Théorie d'Abragam et Pryce. — La prévision des effets de structures fine et hyperfine est un problème théorique très ardu. Il faut écrire l'hamiltonien complet de l'ion (ou plus géné-

ralement de la structure paramagnétique), et rechercher les états propres de l'hamiltonien et les transitions correspondantes par la méthode des perturbations. On peut ainsi en principe analyser les raies de résonance paramagnétique. Mais de toute manière, l'évaluation des effets du champ cristallin et des effets nucléaires demande des études théoriques étendues.

Abragam et Pryce (1) ont montré qu'il était possible d'interpréter les résultats expérimentaux en évitant ces difficultés. On définit un « spin effectif » S en égalant 2S + 1, la multiplicité des sous-niveaux magnétiques observés (cette manière d'opérer évite les complications dues à la séparation plus ou moins grande des niveaux orbitaux et de spin sous l'action du champ cristallin).

Une symétrie axiale pour la structure est admise et le facteur de Landé est considéré comme un tenseur dont les valeurs principales sont $g_{\parallel}$ et $g_{\perp}$ (valeurs de g lorsque le champ $\vec{H}$ est orienté parallèlement et perpendiculairement à l'axe de symétrie).

Les différentes perturbations sont représentées comme des fonctions des composantes du spin effectif $\vec{S}$ et du spin nucléaire $\vec{i}$, d'où le nom d' « hamiltonien de spin » donné à l'hamiltonien proposé W.

Dans la plupart des cas, les spectres de résonance paramagnétique peuvent être interprétés en donnant à W la forme suivante :

$$W = \beta[g_{\parallel}H_zS_z + g_{\perp}(H_xS_x + H_yS_y)] + D\Big[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\Big]$$
$$+ AS_zi_z + B(S_xi_x + S_yi_y) + P\Big[i_z^2 - \frac{1}{3}i(i+1)\Big] - g_N\beta_N\vec{H}\,\vec{i}.$$

Dans cette formule, l'axe de symétrie est pris comme axe des z ; $\vec{H}$, $\vec{S}$, $\vec{i}$ ont respectivement pour composantes H_x, H_y, H_z, S_x, S_y, S_z, i^x, i_y, i_z.

Les grandeurs D, A, B, P qui ont toutes la dimension d'une énergie forment un ensemble d'inconnues qui sont déterminées expérimentalement d'après la forme du spectre.

Le terme en D représente la séparation initiale des niveaux sous l'action du champ cristallin, les termes en A et B l'interaction entre les spins électronique et nucléaire. Le terme en P correspond à l'interaction quadripolaire, tandis que le dernier terme représente l'action directe du champ magnétique sur le noyau.

Quatrième partie. — **Intensité des raies de résonance paramagnétique.** — Nous avons vu que la résonance paramagnétique se traduisait par une absorption d'énergie. Pour évaluer cette absorption, nous considérerons un système qui a deux états propres, états 1 et 2, séparés par une énergie $h\nu$ très faible devant kT.

Soit p la probabilité de transition entre les états 1 et 2.

Si n_1 est le nombre de systèmes dans l'état fondamental 1 et n_2 le nombre dans l'état excité 2, on a :

$$n_2 = n_1 e^{-\frac{h\nu}{kT}}.$$

Comme $h\nu$ est très inférieur à kT les niveaux sont pratiquement équipeuplés et n_1 est très voisin de n_2.

On a :

$$n_2 - n_1 \# \frac{n}{2}\frac{h\nu}{kT}$$

n est le nombre total de systèmes.

La puissance absorbée I est donc égale à :

$$I = (n_2 - n_1)ph\nu = \frac{nh^2\nu^2}{2kT}p. \qquad (a)$$

Si l'on évalue la probabilité p, on tire de la formule (a) la relation empirique de Salikov et Kozyrev :

$$\frac{I\Delta H}{\chi_0} = \text{constante}.$$

ΔH est la largeur de la raie exprimée en champ magnétique, χ_0 est la susceptibilité statique.

Cette relation est utile pour déterminer le nombre de centres paramagnétiques dans une structure donnée par comparaison avec une quantité connue d'un corps paramagnétique de référence.

Cinquième partie. — **Excitation des raies de résonance paramagnétique.** — ***Absorption et dispersion.*** — Nous avons dit que les transitions de résonance paramagnétique étaient produites par un champ magnétique tournant orthogonal au champ continu. En fait, un tel champ est difficile à produire dans le domaine des radiofréquences et, à notre connaissance, n'a jamais eté utilisé (1). On utilise un champ alternatif de direction fixe qui peut être considéré comme la superposition de deux champs tournant en sens inverse (la vitesse de rotation est en valeur absolue égale à la pulsation du champ alternatif). Un des champs tourne dans un sens tel qu'il peut provoquer la résonance magnétique ; l'autre champ a dans ces conditions une action négligeable.

Nous considérerons donc que l'on utilise un champ alternatif polarisé linéairement. Lorsque se produit la résonance paramagnétique, le moment magnétique résultant a une composante parallèle à H_1 ;

(1) M. Kastler (13) a signalé que la topographie du champ dans les guides d'onde était celle d'un champ tournant et a envisagé des applications téressantes de ce fait en résonance paramagnétique.

il y a non seulement absorption d'énergie, mais aussi modification de l'énergie emmagasinée sous forme magnétique ; on dit qu'il y a dispersion.

On rend compte des deux phénomènes en introduisant une susceptibilité magnétique complexe qui généralise la notion de susceptibilité au cas des champs alternatifs. Au champ alternatif H_1 correspond un moment magnétique $\mathfrak{M}_1$ alternatif présentant par rapport à H_1 un certain déphasage φ.

Si l'on utilise la notation complexe des grandeurs on écrit :

$$\mathfrak{M}_1 e^{j(\omega t - \varphi)} = \chi H_1 e^{j\omega t}$$

avec :

$$\chi = \chi' - j\chi''$$

χ' est la dispersion paramagnétique, χ'' l'absorption ; on voit en effet immédiatement que l'énergie absorbée au cours d'une alternance est proportionnelle à χ''.

CHAPITRE III

Dispositifs expérimentaux.

Première partie. — **Généralités.** — ***Domaine d'étude.*** — Nous avons vu que la fréquence ν du champ alternatif est donc proportionnelle à l'intensité H du champ continu appliqué et que l'on a souvent : $\nu \# 3H_0$ où ν est exprimée en mégahertz et H en gauss.

Deux domaines sont pratiquement utilisés :

— le domaine de la résonance paramagnétique dans les champs très faibles (de 1 à 30 gauss) ν varie de 3 à 100 MHz ;

— le domaine de la résonance dans les champs intenses de (1 000 à 30 000 gauss) ν varie de 3 000 à 100 000 MHz.

Nous n'étudierons que le cas des champs intenses. Il est de beaucoup le plus utilisé, pour deux raisons principales :

a) les appareillages en ondes centimétriques sont de beaucoup les plus sensibles ;

b) seules les raies très fines peuvent être observées dans les champs faibles (la largeur de la raie exprimée en champ magnétique doit être plus faible que la valeur du champ de résonance). D'autre part, les résultats sont plus difficiles à interpréter théoriquement, car la méthode des perturbations ne s'applique pas, ou s'applique mal dans ce cas.

Production du champ continu. — Le champ continu est produit par un électro-aimant. Le seul problème vraiment important est celui de l'homogénéité de ce champ. Un champ magnétique inhomogène

élargit en effet la raie de résonance puisque tous les centres magnétiques ne résonnent plus simultanément.

Il faut toutefois noter que les conditions d'homogénéité du champ magnétique sont moins strictes en résonance paramagnétique électronique qu'elles ne le sont en résonance nucléaire, car les raies dans le premier cas sont généralement beaucoup plus larges qu'elles ne le sont dans le second.

En résonance nucléaire, la largeur des raies est comprise entre 10 gauss et quelques millièmes de gauss. En résonance électronique, cette largeur est comprise entre quelques centaines de gauss et 1 gauss (exceptionnellement une fraction de gauss). Un champ magnétique homogène à 0,1 gauss près est largement suffisant dans la plupart des cas. Cette homogénéité doit évidemment être respectée sur tout le volume de l'échantillon, mais ce dernier dépasse rarement 1 cm^3 et est souvent de l'ordre de quelques millimètres cubes.

Production du champ alternatif H_1. — Le champ H_1 est généralement produit par une cavité résonnante qui est l'analogue en ondes centimétriques du circuit résonnant : l'échantillon doit être placé en un ventre de champ magnétique et se trouve par suite en un nœud de champ électrique.

On peut aussi utiliser simplement un guide d'ondes. Cette méthode, moins sensible, n'est que peu employée, bien qu'elle soit seule capable de donner — avec certaines précautions — le signe du facteur de Landé (13).

Principe de la mesure de l'absorption et de la dispersion paramagnétique — Nous allons chercher comment varient les propriétés électriques de la bobine (ou de la cavité résonnante) qui produit le champ de haute fréquence $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$, lorsqu'on remplit celle-ci d'un échantillon de substance de susceptibilité complexe « réduite » :

$$\chi = \chi' - j\chi''.$$

Nous définirons la susceptibilité réduite comme le rapport de la susceptibilité vraie à la perméabilité du vide.

Le calcul sera fait dans le cas d'une bobine ; dans le cas d'une cavité résonnante, le calcul reste valable si l'on utilise le circuit équivalent de la cavité.

Soit L_0 le coefficient d'auto-induction de la bobine, R sa résistance (qui représente les pertes). L'impédance complexe de la bobine s'écrit :

$$R + j\omega L_0.$$

Si l'on remplit partiellement la bobine (coefficient de remplissage k) d'un corps de susceptibilité réduite χ, l'impédance s'écrit :

$$R + j\omega L_0(1 + k\chi) = R + \omega L_0 k\chi'' + j\omega L_0(1 + k\chi').$$

La résistance R est augmentée de $\Delta R = \omega L_0 k\chi''$ et le coefficient d'auto-induction, de $\Delta L = L_0 k\chi'$.

Si la bobine fait partie d'un circuit résonnant (cavité résonnante) de coefficient de surtension Q et de fréquence de résonance ω, on a immédiatement :

$$\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) = \frac{\Delta R}{\omega L_0} = k\chi''$$
$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{1}{2}\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{k}{2}\chi'.$$

La résonance paramagnétique se traduit donc bien comme nous le signalions dans l'introduction, par une variation du coefficient de surtension et par une variation de la fréquence de résonance de la cavité.

Notons de suite que de très faibles χ'' peuvent donner une variation importante du coefficient de surtension.

On a en effet :

$$\frac{\Delta Q}{Q^2} = k\chi''$$

ou :

$$\frac{\Delta Q}{Q} = kQ\chi''.$$

La variation relative $\frac{\Delta Q}{Q}$ et par suite la sensibilité est proportionnelle à Q.

Dans le domaine des ondes centimétriques où l'on peut obtenir des coefficients de surtension de l'ordre de 10^4, et où k est de l'ordre de 1, le coefficient de surtension est réduit de moitié par un χ'' de l'ordre de 5.10^{-5} (en unité réduite).

Nous verrons plus loin divers montages qui permettent la détection des variations de Q et de ν.

Observation des raies de résonance paramagnétique. — Nous avons vu que théoriquement il était possible de considérer χ' et χ'' soit comme des fonctions de la fréquence du champ alternatif H_1, soit comme des fonctions de l'intensité H_0 du champ magnétique continu.

La cavité résonnante utilisée pour produire le champ magnétique H_1 de fréquence ν ne peut produire ce champ que dans un domaine de fréquence très réduit, et d'autant plus réduit que le coefficient de surtension est plus grand. Il est donc très malaisé de faire varier la fréquence pour construire les courbes de dispersion et d'absorption paramagnétiques :

$$\chi' = f_1(\nu)$$
$$\chi'' = f_2(\nu).$$

Il est par contre facile de faire varier le champ continu en faisant varier l'intensité du courant magnétisant. La fréquence est maintenue constante. C'est ce qui est réalisé le plus souvent et l'on construit les courbes :

$$\chi' = g_1(H)$$
$$\chi'' = g_2(H).$$

Construction automatique des courbes de résonance à l'aide de l'oscillographe. — Dans les premières expériences, les courbes de résonance étaient construites point par point : à l'aide d'un rhéostat, on donne successivement diverses valeurs au champ magnétique autour de la valeur de la résonance paramagnétique (1), et l'on mesure les valeurs correspondantes de l'absorption ou de la dispersion.

On peut tracer automatiquement les courbes de R. P. sur l'écran d'un oscillographe cathodique en modulant le phénomène en très basse fréquence.

Le champ continu est réglé pour le maximum de la courbe de R. P. et on superpose un champ alternatif parallèle de très basse fréquence (généralement la fréquence du secteur), et d'amplitude suffisante pour couvrir toute la courbe de résonance (champ dit de « balayage »).

On passe alors deux fois par période par le maximum de la courbe et le phénomène de R. P. est modulé.

L'absorption ou la dispersion produisent un signal de basse fréquence que l'on peut *amplifier* puis envoyer sur les plaques de déflexion verticale d'un oscillographe.

Sur les plaques de déflexion horizontale on envoie un signal proportionnel au champ alternatif de balayage, donc proportionnel au champ « continu » (2) appliqué.

La courbe de R. P. apparaît au centre de l'écran.

Deuxième partie. — **Etude et réalisation du spectromètre pour résonance paramagnétique.** — ***Production du champ magnétique continu et de son balayage.*** — Champ magnétique continu. — Le champ magnétique continu est produit par un électro-aimant de la Maison Beaudoin. Le diamètre des pièces polaires est de 110 mm. Cet électro-

(1) Dorénavant nous noterons « résonance paramagnétique » par l'abréviation R. P. pour ne pas risquer la confusion avec la résonance électrique du circuit résonnant ou de la cavité résonnante.

(2) Nous disons « continu » par opposition au champ H_1 de haute fréquence, quoique le champ « continu » soit en réalité la superposition du champ continu et du champ de balayage.

aimant doit fournir un champ voisin de 3 000 gauss au centre d'un entrefer de 60 mm.

Alimentation et réglage du champ magnétique. — Les caractéristiques de l'électro-aimant sont telles qu'il faut faire passer un courant de 5,5 A dans chacun des enroulements pour obtenir un champ magnétique de 3 000 gauss dans l'entrefer de 60 mm. Les enroulements ont une résistance de 17 Ω. Ils sont alimentés par une batterie de 120 volts (capacité 400 Ah). Un système de rhéostats en série permet d'ajuster l'intensité du courant à la valeur convenable. Le réglage fin est obtenu à l'aide d'un rhéostat de 1 Ω. Le courant est mesuré par un ampèremètre à shunt et peut être apprécié à 1 p. 100 près.

Mesure du champ continu. — Nous avons construit à l'aide d'un fluxmètre la courbe donnant le champ magnétique en fonction de l'intensité du courant magnétisant $H = f(I)$, mais nous ne nous en sommes pas servi au cours de notre travail ; le facteur de Landé de certains corps paramagnétiques étant bien connu, une simple mesure de fréquence donne la valeur exacte (à 0,1 p. 100 près) d'un certain nombre de points de la courbe $H = f(I)$. On obtient donc immédiatement par interpolation la valeur de tout champ magnétique ayant le même ordre de grandeur.

Stabilité et homogénéité du champ magnétique. — a) *Stabilité.* — L'appareil est refroidi par une circulation d'eau ; comme il est parcouru par une faible intensité, il ne chauffe pratiquement pas. On obtient donc très rapidement (en une dizaine de minutes) l'équilibre thermique.

b) *Homogénéité du champ magnétique.* — Nous avons déterminé cette homogénéité à l'aide de la résonance paramagnétique d'un radical libre (diphényl-picryl-hydrazyl, que nous noterons D. P. P. H.). Ce radical présente un pic de résonance très aigu dont la largeur (à mi-hauteur) est de 2 gauss. Il permet d'apprécier des inhomogénéités de champ magnétique de l'ordre de 0,5 gauss.

L'inhomogénéité suivant l'axe des pièces polaires a été trouvée négligeable, tandis que l'inhomogénéité radiale (dans le plan médian de l'entrefer) est d'environ 1 gauss par centimètre. Cette inhomogénéité qui constitue une limite pour notre appareillage ne nous a pas gêné dans nos travaux.

Champ magnétique de balayage. — Production. — Pour permettre le tracé automatique des raies de résonance, nous utilisons un balayage à 50 périodes par seconde du champ magnétique continu.

Le champ de balayage est produit par deux enroulements de 1 000 tours environ de fil de cuivre (diamètre du fil 1 mm) qui coiffent chacun une pièce polaire. Ces enroulements sont alimentés directement par le secteur ou par un générateur B. F.

Un système de commutation permet d'alimenter les bobines soit en série, soit en parallèle.

Mesure du champ magnétique de balayage. — L'amplitude du champ de balayage peut être obtenue par deux méthodes :

a) Une méthode très approchée qui donne l'ordre de grandeur du balayage (à 5 p. 100 près environ). Le balayage étant établi, on mesure les valeurs H_1 et H_2 du champ magnétique pour lesquelles la résonance se produit aux extrémités de la trace du balayage de l'oscillographe.

L'amplitude du balayage est alors :

$$\Delta H = H_1 - H_2.$$

b) Une méthode de mesure plus précise. Le balayage étant établi, on place la bobine d'un fluxmètre, de surface totale S, dans l'entrefer. Si Φ est le flux alternatif de pulsation Ω qui traverse la bobine, il apparaît aux bornes de cette dernière une force électromotrice e telle que $|e| = \frac{d\Phi}{dt}$ (t est le temps). La mesure de e à l'aide d'un voltmètre électronique permet d'obtenir l'amplitude du champ de balayage.

On a en effet :

$$\Phi = SH = SH_{max} \sin \Omega t :$$

ou

$$e = S\Omega H_{max} \cos \Omega t.$$

L'amplitude de balayage est alors donnée par :

$$\Delta H = 2H_{max} = \frac{2e_{max}}{S\Omega}.$$

Notre bobine a une surface totale $S = 137 \pm 3$ cm². On obtient lorsque le balayage a la fréquence du secteur ($\Omega = 100\pi$) :

$$\Delta H = 6{,}56e \text{ efficace},$$

ΔH est exprimé en gauss et e en millivolts.

Résultats. — Les deux méthodes nous ont donné des résultats cohérents. Nous avons pu vérifier que les deux bobines étaient identiques en remarquant que l'on obtenait le même champ de balayage en alimentant les deux bobines soit en parallèle par une tension V, soit en série par une tension 2V. D'autre part, l'amplitude du balayage produit par une bobine est proportionnelle à la tension appliquée à ses bornes ainsi que le montre le tableau ci-après :

Tension aux bornes des bobines, en volts	Montage des bobines	Amplitude de balayage, en gauss
230	Parallèle	650 ± 10
230	Série	325 ± 5
115	Parallèle	325 ± 5
115	Série	162 ± 3

Chaque bobine crée un champ de (1,41 ± 0,03) gauss par volt efficace.

Inhomogénéité du champ de balayage. — L'inhomogénéité du champ de balayage est inférieure à celle du champ continu et toujours négligeable. Nous avons vérifié ce point par deux méthodes :

Méthode approchée. — En déplaçant la bobine du fluxmètre dans l'entrefer, on ne décèle aucune variation de la tension mesurée au voltmètre électronique dans un cube de 30 mm de côté.

Il convient de noter le caractère approché de cette méthode : la bobine ayant un diamètre de 1 cm mesure déjà un champ moyen.

Méthode plus précise. — Si le balayage présente une inhomogénéité, celle-ci doit élargir la raie ; en augmentant l'amplitude du balayage, on doit donc augmenter l'inhomogénéité et par suite la largeur apparente de la raie. Or, sur les raies les plus fines (2 gauss), nous avons multiplié par dix l'amplitude du balayage (de 30 à 300 gauss), sans observer le moindre élargissement des raies de résonance.

La théorie du spectromètre réalisé. — Les divers montages. — Nous avons montré dans la première partie que la résonance paramagnétique se traduisait par des variations ΔQ et $\Delta\nu$ du coefficient de surtension Q et de la fréquence de résonance ν d'une cavité résonnante.

Les divers montages décrits diffèrent essentiellement par la nature de la cavité résonnante et le mode de détection des variations ΔQ et $\Delta\nu$

Nous reviendrons dans un paragraphe ultérieur sur la question du choix de la cavité.

Deux procédés principaux sont utilisés pour détecter ΔQ et $\Delta\nu$.

1) La cavité est couplée à deux éléments de guide d'onde. La puis-

sance d'hyperfréquence (U. H. F. [1])) est envoyée dans un des éléments de guide; on étudie les variations de la puissance transmise par la cavité à l'autre élément.

Ce montage ne donne que ΔQ, c'est-à-dire l'absorption paramagnétique ; nous ne l'avons pas utilisé dans ce travail et nous ne l'étudierons pas ici du point de vue théorique.

Le plus souvent, il est utilisé à des fréquences supérieures à 10 000 MHz (Bleaney et ses collaborateurs (2)). Beringer et Castle (9) l'ont employé à 10 000 MHz en combinaison avec des procédés d'amplification sélective et de détection cohérente en basse fréquence assez compliqués.

2) Un deuxième montage est plus utilisé; la cavité est placée au bout d'un guide d'onde ; la puissance U. H. F. est envoyée dans le guide et l'on étudie les variations de la puissance réfléchie par la cavité.

De très nombreux appareils ont été décrits sur ce principe et diffèrent par les procédés de *détection* U. H. F.

Or, peu d'études théoriques ont été faites jusqu'ici sur les montages et leurs sensibilités et souvent des procédés de détection très compliqués et très coûteux ont été employés sans grande utilité.

L'absorption paramagnétique minimum (χ''_{lim} observable est généralement voisine de 10^{-9} lorsqu'une amplification sélective et une détection cohérente en *basse fréquence* ne sont pas employées. Nous nous sommes attaché à étudier théoriquement la partie « hyperfréquence » du montage et nous avons montré que le couplage de la cavité doit être différent suivant que le détecteur U. H. F. est *linéaire* ou *quadratique ;* dans ce dernier cas, notre théorie permet de préciser une possibilité d'obtenir *la dispersion paramagnétique sans utiliser un pont U. H. F.*

Nous verrons que l'expérience vérifie les conclusions du calcul et que l'appareillage réalisé — d'une très grande simplicité — est néanmoins très sensible puisque l'absorption paramagnétique minimum détectable est voisine de $5 \,.\, 10^{-9}$ [2].

Théorie du montage (18). — Nous utiliserons la théorie des lignes et des circuits équivalents. Le circuit équivalent à une cavité couplée à un guide est un circuit résonnant série (R, L, C) fermant par l'intermédiaire d'un transformateur idéal de rapport n une ligne d'impédance caractéristique Z_0. Nous supposerons que le générateur est *adapté*, c'est-à-dire que la ligne est fermée à son autre extrémité par l'impédance caractéristique (fig. 4).

(1) Nous dirons U. H. F. pour simplifier le langage.
(2) Exprimée en unités « réduites » ou erg/gauss^2.

La résistance R comprend toutes les pertes diélectriques, en particulier celles dues à l'introduction de l'échantillon dans la cavité (en l'absence de tout phénomène de résonance paramagnétique).

Soit $j\omega L$ l'inductance complexe de la cavité en l'absence de R. P. (ω est la pulsation des ondes électromagnétiques ; $\omega = 2\pi\nu$, ν étant la fréquence).

Si ω_0 est la fréquence de résonance, le coefficient de surtension à vide de la cavité s'écrit :

$$Q_0 = \frac{\omega_0 L}{R}.$$

Posons $\omega = \omega_0(1 + y)$, y est un nombre sans dimension dont les variations seront faibles si le coefficient de surtension est grand. Les variations de $\omega_0 y$ seront limitées en gros à deux fois la largeur (à 3 db) $\Delta\omega_0$ de la courbe de résonance de la cavité. Si $Q_0 = 10^4$ (cas voisin du cas réel), y restera inférieur à 10^{-4} puisque $\frac{\omega_0}{\Delta\omega_0} \doteq Q_0 = 10^4$.

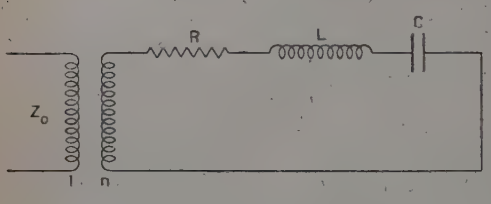


Fig. 4.

L'impédance de la cavité pourra donc s'écrire :

$$Z = R(1 + 2jQ_0 y).$$

La résonance paramagnétique introduit une impédance supplémentaire $4\pi j\omega L_s \chi$, L_s étant un certain coefficient qui a les dimensions d'un coefficient d'auto-induction et $\chi = \chi' - j\chi''$ la susceptibilité magnétique complexe de l'échantillon de substance.

ω restant toujours voisin de ω_0 (y est petit) l'impédance totale s'écrit :

$$Z = R(1 + 2jQ_0 y) + 4\pi j\omega_0 L_s \chi.$$

Cette impédance ramenée au primaire du transformateur (dans le plan terminal de la ligne) s'écrit : $\frac{Z^*}{n^2}$ (Z^* étant le complexe conjugué de Z).

Le coefficient de réflexion Γ dans la ligne s'écrit :

$$\Gamma = \frac{Z^* - n^2 Z_0}{Z^* + n^2 Z_0}$$

ou :

$$\Gamma = \frac{1 - \dfrac{n^2 Z_0}{R} - 2jQ_0 y - 4\pi j \dfrac{\omega_0 L_s}{R} \chi^*}{1 + \dfrac{n^2 Z_0}{R} - 2jQ_0 y - 4\pi j \dfrac{\omega_0 L_s}{R} \chi^*}.$$

Introduisons deux coefficients sans dimension α et k définis par :

$$\alpha = \frac{n^2 Z_0}{R}$$

et :

$$k = 4\pi \frac{L_s}{L}.$$

α est proportionnel à n^2 et renseigne sur le couplage de la cavité au guide ; c'est le « coefficient de couplage ». k est un coefficient géométrique qui renseigne sur l'intensité de l'effet produit par la substance introduite ; nous l'appellerons « coefficient de remplissage ». Nous montrerons que dans notre appareillage, il est voisin de 1.

Avec ces nouvelles notations, le coefficient de réflexion s'écrit :

$$\Gamma = \frac{1 - \alpha - 2jQ_0 y - jQ_0 k\chi^*}{1 + \alpha - 2jQ_0 y - jQ_0 k\chi^*}.$$

L'appareillage est destiné à des mesures de faibles paramagnétismes et $|\chi|$ est toujours très faible. En tous cas $Q_0 |\chi|$ est certainement inférieur à $\frac{1}{10}$.

On pourra donc toujours développer le dénominateur en série et négliger les termes en $(Q_0 k\chi^*)^2$.

On obtient dans ces conditions :

$$\Gamma = \frac{1 - \alpha - 2jQ_0 y}{1 + \alpha - 2jQ_0 y} - \frac{2j\alpha Q_0 k}{(1 + \alpha - 2jQ_0 y)^2}\chi^*$$

que nous écrirons :

$$\Gamma = \Gamma_y + \eta\chi^*$$

en posant :

$$\Gamma_y = \frac{1 - \alpha - 2jQ_0 y}{1 + \alpha - 2jQ_0 y}$$

et :

$$\eta = \frac{-2j\alpha Q_0 k}{(1 + \alpha - 2jQ_0 k)^2}.$$

Le phénomène de résonance paramagnétique introduit donc un coefficient de réflexion supplémentaire donné par $\eta\chi^*$. Si P est la puissance U. H. F. à l'entrée de la cavité, l'onde réfléchie correspondante est proportionnelle à $\sqrt{P}\eta\chi^*$. Il y a donc intérêt à augmenter le « remplissage » k, ce qui est évident, ainsi que le coefficient de surtension Q_0 et la puissance incidente ; on est seulement limité par la saturation de l'absorption ; mais cette saturation n'apparaît pas avec les oscillateurs couramment utilisés.

Il semblerait que l'on ait intérêt à augmenter α et lui donner la valeur 1 ; la cavité serait alors adaptée au guide ; en réalité tout dépend du mode de détection choisi pour l'onde réfléchie.

Remarquons de plus que dans tous les cas le signal est maximum quand la cavité est exactement à la résonance.

Détection linéaire (récepteur superhétérodyne). — On détecte le champ électromagnétique lui-même, soit $\sqrt{P}\eta\chi^*$. Les récepteurs linéaires étant généralement sensibles, il y a intérêt à ne pas les saturer et donc à diminuer au maximum le terme inutile Γ_y. On peut annuler Γ_y en adaptant la cavité au guide ($\alpha = 1$) et en la réglant à la résonance ($y = 0$). η est alors maximum et égal à $\frac{Q_0 k}{2}$.

Soit P_0 la puissance de l'oscillateur local du récepteur linéaire, le signal détecté u est alors proportionnel à :

$$\sqrt{P_0}\sqrt{P}\eta\chi^*.$$

Soit :

$$u = \beta\sqrt{P_0}\sqrt{P}\frac{Q_0 k}{2}\sqrt{\chi'^2 + \chi''^2},$$

β étant une constante du cristal mélangeur.

Généralement, P_0 est un peu différent de P et on a :

$$u = \beta P Q_0 k\sqrt{\chi'^2 + \chi''^2}.$$

On obtient un signal qui est un mélange d'absorption et de dispersion ; ce signal a en gros la même forme que l'absorption mais est élargi et difficile à interpréter théoriquement. Pour obtenir soit l'absorption, soit la dispersion, il faut utiliser un pont U. H. F. té magique ou anneau différentiel (« Hybrid ring »). Un tel pont est une jonction de quatre guides d'onde qui jouit de la propriété suivante : la puissance incidente étant envoyée dans le guide 1, aucune puissance ne passe dans le guide 4 lorsque les coefficients de réflexion dans les guides 2 et 3 (bras symétrique) sont identiques.

Le bras 2 est terminé par la cavité résonnante, le bras 3 par une impédance variable; le détecteur linéaire est placé dans le bras 4; en l'absence de résonance magnétique le pont est équilibré puis légèrement déséquilibré de manière à le rendre sensible soit aux variations réelles, soit aux variations imaginaires du coefficient de réflexion; dans le premier cas, le signal détecté dans le bras 4 est $\beta P Q_0 k\chi''$, dans le deuxième cas $\beta P Q_0 k\chi'$.

En résumé, la détection linéaire nécessite l'emploi d'un récepteur superhétérodyne, d'un pont U. H. F. et d'un correcteur d'impédance; le signal U. H. F. obtenu est égal à :

$$\frac{\sqrt{P}Q_0 k}{2}\chi'' \quad \text{ou} \quad \frac{\sqrt{P}Q_0 k}{2}\chi'.$$

Le signal détecté est de l'ordre de grandeur de :

$$\beta P Q_0 k\chi'' \quad \text{ou de} \quad \beta P Q_0 k\chi'.$$

La cavité doit être adaptée au guide.

Détection « quadratique » (détection homodyne). — Le détecteur est un simple cristal. Le signal détecté u est proportionnel à la puissance réfléchie P : $u = \beta' P_r$. Si P est la puissance incidente supposée constante, la puissance réfléchie est égale à $P\Gamma\Gamma^*$. Or :

$$\Gamma\Gamma^* = \Gamma_y\Gamma_y^* + (\Gamma_y^*\eta + \Gamma_y\eta^*)\chi' + j(\Gamma_y^*\eta - \Gamma_y\eta^*)\chi'' + \eta\eta^*(\chi'^2 + \chi''^2).$$

a) Etude lorsque la cavité est à la résonance ($y = 0$). — On a :

$$\frac{P_r}{P} = \Gamma\Gamma^* = \left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)^2 + \frac{4\alpha Q_0 k(1-\alpha)}{(1+\alpha)^3}\chi'' + \frac{4\alpha^2 Q_0^2 k^2}{(1+\alpha)^4}(\chi'^2 + \chi''^2).$$

Si la cavité est adaptée au guide ($\alpha = 1$), le seul terme non nul est le terme en $\chi'^2 + \chi''^2$ et on a :

$$u = \beta' \frac{Q_0^2 k^2}{4}(\chi'^2 + \chi''^2)$$

β' est différent de β. Comme χ est très faible (le produit $Q_0 \mid \chi \mid$ est toujours inférieur à 1) u est très faible : la sensibilité est très mauvaise.

Dès que α est différent de 1 le terme du premier degré en χ'' devient prépondérant et si α est sensiblement différent de 1, le terme en $\chi'^2 + \chi''^2$ devient complètement négligeable.

Le terme en χ'' est maximum lorsque $\alpha = \alpha_0 = 2 - \sqrt{3}$. La puissance réfléchie P_r s'écrit :

$$P_r = \frac{P}{3} + 0{,}3 P Q_0 k \chi''.$$

On voit que la cavité n'est plus adaptée au guide puisqu'elle réfléchit — en l'absence de résonance paramagnétique — un tiers de la puissance incidente et que le signal détecté est linéaire en χ''. On a affaire en fait à une détection homodyne : χ'' est modulé en basse fréquence par le balayage du champ magnétique ; l'onde réfléchie se compose de deux ondes : une onde de pulsation ω_0 non modulée et une onde de pulsation ω_0 modulée en amplitude en basse fréquence (pulsation de modulation Ω) ; cette dernière onde est équivalente à une série d'ondes de pulsation $\omega_0 \pm p\Omega$ (p entier). Le cristal détecteur fonctionne exactement comme le cristal mélangeur du détecteur hétérodyne ; l'onde réfléchie non modulée joue le rôle de l'oscillateur local et l'onde réfléchie modulée joue le rôle du signal à détecter ; le signal de fréquence intermédiaire est le signal de basse fréquence χ''.

Si on utilise comme détecteur un cristal mélangeur identique à celui du récepteur superhétérodyne, le signal de résonance magnétique obtenu est $u = 0{,}3\beta P Q_0 k \chi''$ (c'est le même β qu'en réception superhétérodyne si la puissance réfléchie non modulée est de l'ordre de celle d'un oscillateur local). On voit que le signal est du même ordre de grandeur que celui donné par le détecteur linéaire (le facteur 0,3 remplaçant le facteur 1).

De plus, sans pont U. H. F. ni correcteur d'impédance, on obtient l'absorption pure et non le mélange d'absorption et de dispersion.

Nous allons montrer maintenant qu'il est possible, sans modifier le montage, d'observer la dispersion pure.

b) Etude du cas précédent ($\alpha = \alpha_0$) lorsque la cavité est désaccordée. Observation de la dispersion. — Dans ce cas, y peut devenir différent de zéro. Comme nous l'avons déjà indiqué, $Q_0 y$ ne dépasse pas sensiblement la valeur 1.

Nous négligerons comme précédemment le terme en $\chi'^2 + \chi''^2$; on obtient :

$$\Gamma\Gamma^* = \Gamma_y\Gamma_y^* + j(\Gamma_y^*\eta - \Gamma_y\eta^*)\chi'' + (\Gamma_y^*\eta + \Gamma_y\eta^*)\chi'$$

ou :

$$\Gamma\Gamma^* = \Gamma_y\Gamma_y^* + v + w,$$

avec :

$$v = \frac{4\alpha Q_0 k(1 - \alpha^2 - 4Q_0^2 y^2)}{[(1 + \alpha)^2 + 4Q_0^2 y^2]^2}\chi''$$

$$w = \frac{8\alpha k Q_0^2 y}{[(1 + \alpha)^2 + 4Q_0^2 y^2]^2}\chi' .$$

Le signal non modulé provenant de $\Gamma_y . \Gamma_y^*$ ne nous intéresse pas ; le signal lié à la résonance paramagnétique est :

$$u = \beta P(v + w).$$

Dans le cas général, c'est un mélange d'absorption et de dispersion.

Si $\alpha = \alpha_0 = 2 - \sqrt{3}$, on a :

$$V = \frac{v}{kQ_0\chi''} = 2,16\,\frac{0,46 - 2(Q_0 y)^2}{[1,6 + 4(Q_0 y)^2]^2}$$

$$W = \frac{w}{kQ_0\chi'} = 2,16\,\frac{Q_0 y}{[1,6 + 4(Q_0 y)^2]^2} .$$

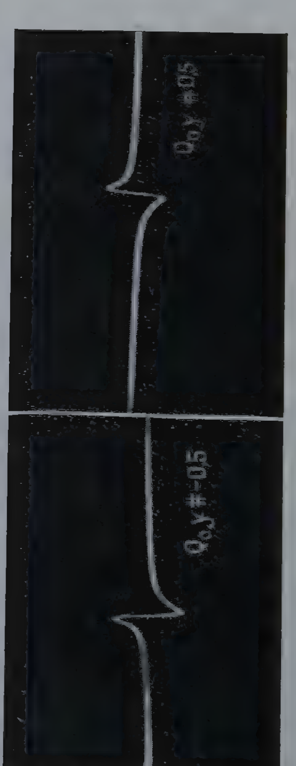
Les courbes donnant V et W en fonction de $Q_0 y$ ont l'allure indiquée sur la figure 5. Il existe deux valeurs opposées de $Q_0 y$ pour lesquelles le signal d'absorption v s'annule, le signal de dispersion w étant proche de son maximum.

Pratiquement $Q_0 y = \pm 0,48$.

Les points de fonctionnement correspondants sont très voisins des points à mi-hauteur de la courbe de résonance de la cavité :

$$(Q_0 y = \pm 0,5).$$

En réglant convenablement la fréquence de l'oscillateur on doit pouvoir observer en deux points le signal de dispersion ; c'est ce que confirme l'expérience.



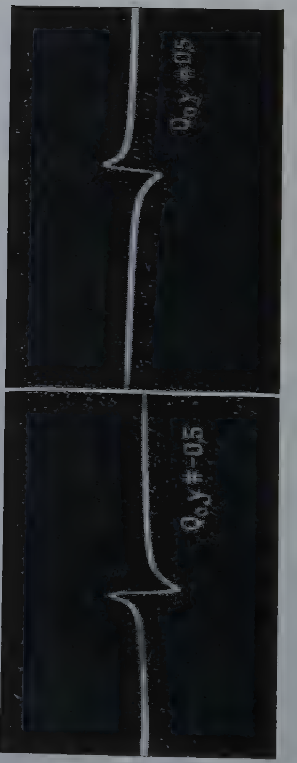


Fig. 6. — Absorption et dispersion.
La disposition des figures reproduit la courbe de résonance de la cavité.

Il est d'ailleurs possible de se rendre compte *a priori* d'une telle possibilité en revenant à la détection homodyne.

A la résonance de la cavité, l'onde réfléchie par la cavité est en phase avec le signal d'absorption et en quadrature avec celui de dispersion ; il est donc normal que la détection homodyne ne donne que le signal d'absorption.

En désaccordant la cavité on fait varier d'une part la phase de

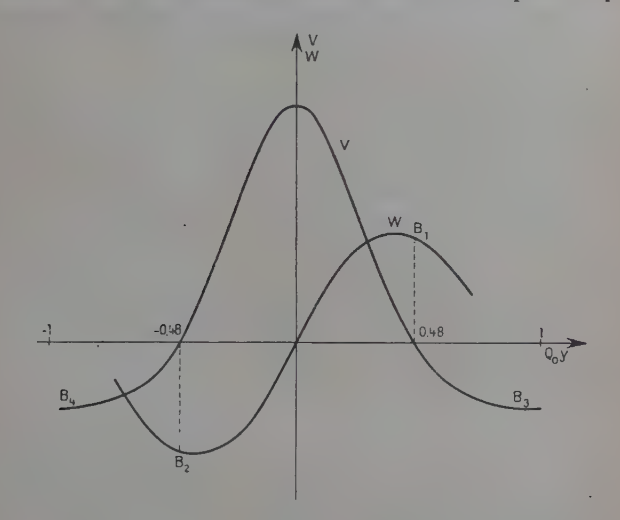


Fig. 5.

l'onde réfléchie, et d'autre part celles du signal d'absorption et du signal de dispersion ; lorsque l'onde réfléchie est en quadrature avec le signal d'absorption, on observe la dispersion pure.

L'étude des courbes de la figure 5 permet de prévoir encore les résultats suivants :

Soit A le point correspondant à l'absorption pure, B_1 et B_2, ceux correspondant à la dispersion pure. A droite de B_1 et à gauche de B_2 en B_3 et B_4, le signal de dispersion devient très faible ; on doit — si le calcul est correct — observer un signal d'absorption en sens inverse de celui observé en A ; les oscillogrammes de la figure 6 confirment cette prévision.

Le signal de dispersion en B_1 et B_2 a pour amplitude :

$$w = 0,2\beta P k Q_0 \chi'.$$

Le coefficient de χ' reste de l'ordre de grandeur de celui obtenu avec le détecteur linéaire.

En résumé, le montage décrit pour lequel il suffit d'avoir un dispositif prélevant l'énergie réfléchie par la cavité (coupleur directif ou té magique) ainsi qu'un cristal permet d'obtenir à la fois l'absorption et la dispersion paramagnétiques par simple changement de fréquence ; les signaux obtenus sont de l'ordre de grandeur de ceux que donne un récepteur linéaire, toutes choses égales d'ailleurs ; c'est-à-dire sans tenir compte de l'amplification ultérieure et du bruit de fond ; nous reviendrons sur ces facteurs après avoir décrit le montage réalisé, qui utilise la détection homodyne étudiée ici.

Réalisation du spectromètre. — Nous donnerons dans ce paragraphe le schéma général de l'appareillage et du fonctionnement pratique et nous préciserons certains points particuliers de montage.

Schéma général. — La partie U. H. F. est la réalisation du schéma de principe étudié précédemment (fig. 7).

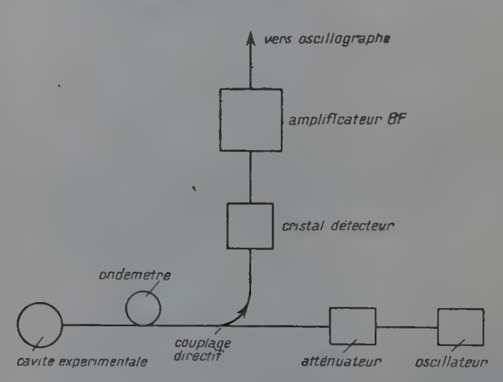


Fig. 7.

La cavité est placée au bout d'un guide d'onde. Le klystron, découplé par un atténuateur, est placé à l'autre extrémité ; un couplage directif prélève la puissance réfléchie par la cavité ; cette puissance est détectée par un cristal, et le signal obtenu est amplifié à l'aide d'un amplificateur pour basses fréquences, puis appliqué aux plaques de déflexion verticale d'un oscillographe pour permettre l'observation directe du spectre de résonance paramagnétique. Un ondemètre mesure la fréquence de l'oscillateur.

L'appareil réalisé diffère de ce schéma sur deux points :

1) Le couplage directif est réalisé à l'aide d'un té magique qui fonctionne *comme un coupleur directif et non comme un pont*.

2) Un deuxième couplage très faible de la cavité à un guide d'onde permet de régler commodément celui-ci à la résonance : la cavité ne

transmet de la puissance U. H. F. au deuxième guide que lorsque celle-ci est à la résonance ; on règle la cavité de manière à ce que cette puissance transmise soit maximum ; le repérage est assuré par un cristal détecteur « bas niveau » (quelques microwatts seulement sont transmis par le faible couplage) et un galvanomètre. Le schéma de l'appareillage est donné sur la figure 8.

Récemment un appareillage qui suit *exactement* le schéma de principe (fig. 7) a été réalisé au laboratoire (le coupleur est un coupleur par fente à 6 db). Il a les mêmes performances que le premier appareillage.

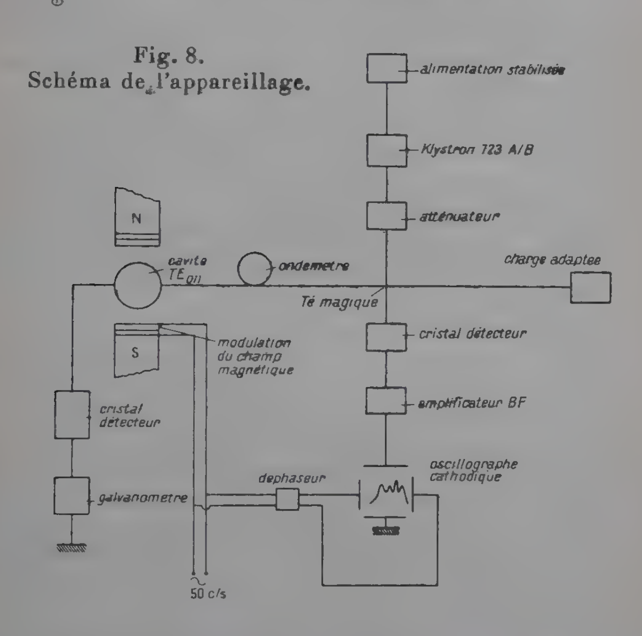


Fig. 8.
Schéma de l'appareillage.

Fonctionnement. — L'oscillateur est à fréquence fixe, mais réglable : on laisse fixe la fréquence de résonance de la cavité; la fréquence de l'oscillateur est alors réglée de manière à être voisine de celle de la cavité ; on se place au maximum de la courbe de résonance de la cavité pour obtenir l'absorption, sur un flanc pour obtenir la dispersion. Comme nous allons le voir, le réglage est obtenu en manœuvrant simplement deux potentiomètres, l'un permettant un réglage grossier, l'autre un réglage fin. L'oscillateur ayant été réglé, il suffit d'appliquer le champ magnétique continu et son balayage pour voir apparaître le phénomène de R. P. sur l'écran de l'oscillographe.

Production des oscillations. — L'oscillateur est un klystron reflex 372 A/B ; il délivre une puissance nominale de 20 mW ; en fait il est

découplé à l'aide d'un atténuateur de 3 db environ et la puissance utile est voisine de 10 mW. La fréquence est fixée à environ 9 100 MHz.

Le principal problème qui se pose est celui de la stabilité de l'oscillateur, stabilité en amplitude et en fréquence. Pour obtenir ce résultat, nous avons cherché à stabiliser la température de fonctionnement du tube et les tensions appliquées aux électrodes. Le klystron est couplé au guide d'onde sur un support « Dervaux » qui comprend un boîtier étanche; au bout d'un certain temps le klystron atteint une température d'équilibre voisine de 100° C. Le boîtier protège le tube des courants d'air qui font varier brutalement sa fréquence. Ce mode de fonctionnement nous a donné satisfaction et nous paraît très supérieur à celui dans lequel le klystron est refroidi par un courant d'air.

L'alimentation du klystron est une alimentation stabilisée normale; la cavité est à la masse, la cathode à — 300 volts et le réflecteur à une tension comprise entre — 350 volts et — 500 volts. La fréquence est fixée par la tension appliquée au réflecteur. Deux potentiomètres permettent de faire varier cette tension : un potentiomètre permettant des variations de l'ordre de 1 volt, un autre potentiomètre permettant des variations de l'ordre de 0,1 volt. Les variations de fréquence correspondantes sont de 1 MHz et 0,1 MHz respectivement.

Des précautions ont été prises pour éviter tout ronflement à la fréquence du secteur, un tel ronflement est en effet extrêmement gênant puisqu'il a la même fréquence que le signal de résonance magnétique.

Les hautes tensions sont filtrées avec soin; la cavité et le réflecteur sont reliés à la masse par l'intermédiaire de capacités. Le ronflement résiduel des tensions est de 1 mV, ce qui correspond à une modulation de fréquence résiduelle de 2 KHz environ. La fréquence de fonctionnement étant de 10 000 MHz, cette modulation ne nous a pas gêné.

Choix de la cavité résonnante et coefficient de remplissage. — Nous avons vu que le signal de résonance était proportionnel au coefficient de surtension à vide de la cavité, nous avons donc cherché à augmenter notablement celui-ci.

Généralement, les cavités utilisées en R. P. sont des cavités rectangulaires résonnant dans le mode TE_{011} ou des cavités cylindriques résonnant suivant le mode TE_{111}. Ces cavités sont choisies parce qu'elles ont un faible encombrement, ce qui permet de réduire l'entrefer de l'électro-aimant utilisé; malheureusement les coefficients de surtension dépassent rarement 1 500.

Nous avons utilisé une cavité cylindrique TE_{011} ; on obtient facilement avec une telle cavité des coefficients de surtension à vide de

10 000 ; nous verrons plus loin comment on peut les mesurer effectivement.

Le schéma de la cavité est indiqué sur la figure 9. On peut facilement faire varier la fréquence de résonance en déplaçant un piston sans contact solidaire d'une vis micrométrique.

Dans le mode TE_{011} le champ électrique U. H. F. est nul suivant l'axe de la cavité; le champ magnétique U. H. F. est au contraire maximum et dirigé suivant cet axe. L'échantillon de substance à étudier doit donc être placé suivant cet axe.

Un deuxième avantage du mode cylindrique TE_{011} est que l'on peut percer une des faces planes de la cavité d'un trou circulaire dont le centre coïncide avec celui de la face plane. La cavité a un diamètre intérieur de 49.50 mm, et le trou peut atteindre 15 mm de diamètre sans modifier de manière sensible le coefficient de surtension ; l'échantillon de substance est toujours placé dans un tube de pyrex très mince de 3 mm de diamètre environ ; ce tube est introduit dans un trou percé suivant l'axe d'un mandrin en cuivre et en est maintenu solidaire ; une partie du mandrin s'emboîte exactement dans le trou de la cavité, l'autre partie, de diamètre supérieur, empêche le mandrin de descendre dans la cavité en même temps qu'elle guide le tube de pyrex (fig. 9).

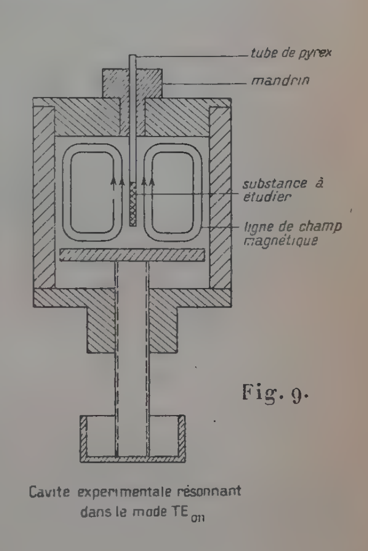


Fig. 9.

Cavite experimentale résonnant dans le mode TE_{011}

Etudes à basse température. — Il est possible d'autre part d'étudier des échantillons à basse température ; le mandrin est alors remplacé par un petit entonnoir en quartz à double paroi qui est introduit suivant l'axe de la cavité et maintenu à l'aide d'une bague d'amiante dont le diamètre extérieur est celui du trou de la cavité ; le quartz ayant des pertes diélectriques très faibles, cette introduction ne modifie que peu le coefficient de surtension (20 o/o) ; l'échantillon est introduit au fond de cet entonnoir qui est rempli de neige carbonique, d'oxygène ou d'azote liquide. On ne peut descendre au-dessous de la température correspondant au point d'ébullition de l'azote liquide, car malgré le vide qui règne entre les deux parois, les échanges thermiques sont trop intenses; de l'eau se dépose à l'extérieur de l'entonnoir et le coefficient de surtension se met à diminuer brutalement.

Coefficient de remplissage. — Nous avons introduit précédemment le coefficient de remplissage k défini de la manière suivante : si L est le coefficient d'inductance propre du circuit équivalent à la cavité vide, l'inductance de la cavité contenant un échantillon de susceptibilité χ est $L(1 + k\chi)$. Nous allons chercher à calculer ce coefficient qui est une constante de l'appareillage.

Supposons l'échantillon purement dispersif (χ réel) ; cette hypothèse — quoique contraire à ce qui se passe réellement en résonance paramagnétique — peut être faite puisqu'il s'agit simplement de déterminer le coefficient k qui ne dépend que de la géométrie du système et du mode de résonance de la cavité. Si le coefficient d'inductance propre varie de $\frac{\Delta L}{L} = k\chi$ l'énergie emmagasinée sous forme magnétique va varier de la même quantité, soit $\frac{\Delta W}{W} = k\chi$.

Soit H_1 le champ magnétique maximum de haute fréquence. Nous admettrons — ce qui est légitime — que ce champ ne varie pratiquement pas dans tout le volume de l'échantillon (le volume maximum de l'échantillon est de l'ordre de 0,15 cm³). La variation de l'énergie emmagasinée dans la cavité est :

$$\Delta W = \frac{1}{2}\chi H_1^2.$$

D'autre part, l'énergie emmagasinée dans une cavité est de la forme :

$$W = \int_V \frac{\mu H'^2}{8\pi} dv,$$

H' étant le champ magnétique de haute fréquence et l'intégrale étant étendue au volume V de la cavité. Cette intégrale peut s'écrire $W = AH_1^2$, H_1 étant le champ maximum.

On a donc :

$$\frac{\Delta W}{W} = \frac{\frac{1}{2}\chi H_1^2}{AH_1^2} = \frac{\chi}{2A}$$

d'où :

$$k = \frac{1}{2A}.$$

Le coefficient A peut se déterminer exactement par une intégration. Dans le cas d'une cavité cylindrique TE_{011}, on obtient [1] :

$$A = 0{,}35 \text{ erg/gauss}^2.$$

On en déduit : $k \# 1{,}4$.

[1] Le résultat nous a été aimablement communiqué par M. Pircher

COUPLAGE DE LA CAVITÉ. MESURE DE SON COEFFICIENT DE SURTENSION. — La cavité est couplée au guide par un iris circulaire.

Nous avons vu que la cavité ne doit pas être adaptée, mais doit réfléchir 1/3 de la puissance incidente. Il est possible de vérifier simplement ce point sur le montage lui-même ; il suffit de placer un atténuateur à 25 db environ derrière le cristal de manière à ce qu'il reçoive une puissance ne dépassant pas 10 microwatts et qu'il donne une indication proportionnelle à la puissance.

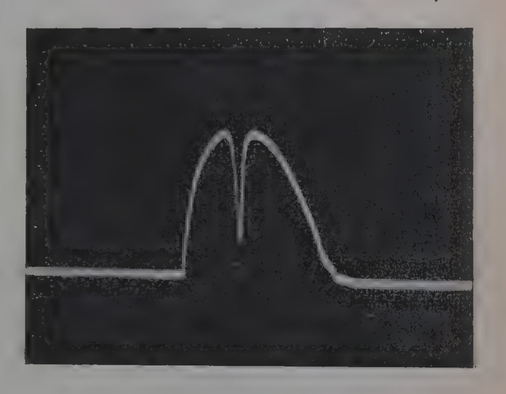


Fig. 10.

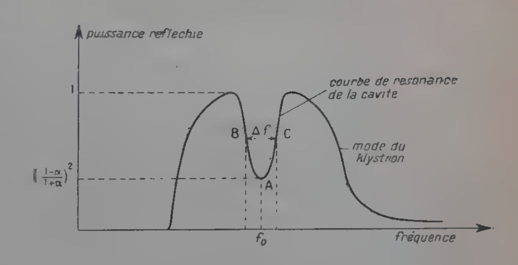


Fig. 11.
Résonance de la cavité.

Le champ continu est coupé ainsi que la modulation et il n'y a pas de résonance paramagnétique. On module le klystron en fréquence en appliquant sur le réflecteur une tension en dent de scie. On décrit ainsi tout le mode du klystron ; la cavité joue le rôle de discriminateur pour les ondes modulées en fréquence.

Le signal détecté par le cristal est envoyé sur les plaques de déflexion verticale de l'oscillographe, tandis que l'on envoie sur les plaques de déflexion horizontale la tension modulatrice elle-même. Sur l'oscillographe, on trace ainsi la courbe donnant les variations de la puissance réfléchie en fonction de la fréquence.

Un oscillogramme est montré sur la figure 10. La courbe a donc l'allure de celle indiquée sur la figure 11.

L'ordonnée du point A donne $\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)^2$, α étant le coefficient de couplage, tandis que la distance des points B et C donne la largeur Δf de la courbe de résonance de la cavité (fréquence de résonance F_0). On obtient ainsi le coefficient de couplage α et le coefficient de surtension Q de la *cavité couplée au guide* $Q = \frac{F_0}{\Delta f}$. De la mesure de Q et de α il est possible de déduire les valeurs du coefficient de surten-

sion Q_0 de la cavité non couplée. On a en effet en reprenant les notations de la théorie du montage :

$$\frac{1}{Q} = \frac{R + n^2 Z_0}{\omega L} = \frac{R}{\omega L}\left(1 + \frac{n^2 Z_0}{R}\right)$$

ou :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_0}(1 + \alpha).$$

On a donc : $Q_0 = Q(1 + \alpha)$.

Nous avons utilisé la méthode précédente pour déterminer le diamètre de l'iris donnant le couplage optimum ($\alpha = \alpha_0 = 2 - \sqrt{3}$) et pour déterminer le coefficient Q_0 de la cavité vide. On trouve :

$$Q_0 = (0,9 \pm 0,1)10^4.$$

Pour un iris de couplage d'épaisseur 1,20 mm, les valeurs de α correspondant à différents diamètres d, sont indiquées dans le tableau ci-après :

d exprimé en mm	7,5	6,5	6	5,5	5	4
α	0,75	0,25	0,10	0,05	0,025	0,002

Le diamètre optimum ($\alpha = \alpha_0$) est $d_0 = 6,7$ mm.

Amplification. — Avant d'attaquer l'oscillographe Ribet-Desjardins 264 B, le signal est amené à un niveau suffisant par un préamplificateur de gain 30 environ. Sa bande passante va de 50 Hz à 10^4 environ. Cette largeur est en effet nécessaire pour que l'appareil soit fidèle.

Pour éliminer les signaux parasites à la fréquence du secteur, le chauffage des lampes du préamplificateur est assuré par une batterie d'accumulateurs et la haute tension est très soigneusement filtrée. La première lampe est montée sur caoutchouc pour diminuer les effets microphoniques.

Le gain total de la chaîne d'amplification (amplificateur de l'oscillographe compris) est voisin de 95 db.

Les performances du spectromètre. — BRUIT DE FOND DES RÉCEPTEURS. — Nous avons indiqué dans la deuxième partie de ce chapitre que l'appareillage décrit donnait un signal détecté d'intensité comparable à celui que donnerait un appareillage à réception superhétérodyne. Pour déterminer la sensibilité du spectromètre, il faut connaître l'intensité des bruits de fond.

Nous avons tout d'abord vérifié que le bruit introduit par l'amplificateur pour basses fréquences était négligeable devant celui qui provient du cristal détecteur. Le seul bruit que nous allons donc envisager maintenant est celui du cristal. Le bruit d'un cristal est couramment défini par le « rapport de température de bruit » t tel que $t = \frac{T}{T_0}$, où T_0 est la température absolue du cristal et T la température absolue d'une résistance pure égale à la résistance interne du cristal et produisant la même puissance de bruit. La puissance de bruit P_B est donc donnée par la formule :

$$P_B = kT_0 t \Delta f$$

où k est la constante de Bolzmann et Δf la largeur de bande du récepteur.

Dans notre appareillage Δf est, comme nous l'avons vu, voisin de 10^4 Hz. Pour calculer effectivement la puissance de bruit, nous avons utilisé les données de la littérature (17) concernant le cristal 1N23B que nous avons utilisé. Pour un tel cristal — comme d'ailleurs pour la plupart des cristaux détecteurs — la température de bruit t est en basse fréquence, inversement proportionnelle à la fréquence f, soit $t = \frac{B}{f}$. La puissance de bruit s'écrit alors :

$$P_B = kT_0 \int_{f_0}^{f_0+\Delta f} \frac{B df}{f}$$

ou :

$$P_B = kT_0 B \operatorname{Log} \frac{f_0 + \Delta f}{f_0},$$

f_0 étant la limite inférieure de la bande du récepteur (ici, f_0 est voisin de 50 Hz).

Des résultats donnés par Torrey et Whitmer, on peut déduire pour B une valeur voisine de 2.10^7, ce qui donne une puissance de bruit exprimée en watts de l'ordre de 2.10^{-13}. Il convient de remarquer d'ailleurs que la valeur de B choisie est une valeur moyenne. Elle peut varier sensiblement d'un cristal à l'autre.

Quoi qu'il en soit, un bon récepteur superhétérodyne, ayant une largeur de bande du même ordre de grandeur, présente une puissance de bruit de 5.10^{-16} W. Il semblerait donc que l'on doive gagner un facteur de l'ordre de 400 en employant un récepteur superhétérodyne. Les spécialistes du Radar savent qu'il en est bien ainsi en détection électromagnétique et que le gain en sensibilité apporté par le récepteur superhétérodyne est même supérieur à 400 (car il faut tenir compte des pertes de conversion). Mais ainsi que l'a déjà souligné Gordy (11), le problème de la détection électromagnétique — où il s'agit de détection de *faible puissance* — est très différent de celui

de la spectroscopie où il s'agit de détecter une *faible absorption de puissance.*

En effet, reprenons le cas du spectromètre pour résonance paramagnétique en supposant que la cavité est adaptée au guide et que l'on utilise un pont. Si ΔP est la fraction de la puissance incidente P, absorbée par résonance paramagnétique, on a :

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{\Delta Q}{Q_0} = Q_0 k \chi''.$$

La puissance qui apparaît dans le quatrième bras du pont et que détecte le récepteur est :

$$\Delta P' = \frac{P Q_0^2 k^2 \chi''^2}{4}$$

soit :

$$\Delta P' = \frac{(\Delta P)^2}{4P}.$$

Cette puissance est donc beaucoup plus faible que ΔP. En tous cas, pour avoir l'absorption paramagnétique minimum détectable ΔP, il faut écrire :

$$\Delta P' = P_B \text{ (puissance de bruit)}$$

d'où :

$$\Delta P = 2\sqrt{P}\sqrt{P_B}.$$

En détection électromagnétique, au contraire, la plus faible puissance détectable ΔP est donnée par $\Delta P = P_B$. Si donc on gagne un facteur 400 sur la puissance de bruit d'un récepteur, le gain pour le spectromètre ne sera que de $\sqrt{400} = 20$. Ce fait désavantage les récepteurs très sensibles en spectroscopie ultrahertzienne. Si l'on veut augmenter la sensibilité d'un spectromètre, il est plus simple et plus rentable d'utiliser une détection cohérente en basse fréquence sur laquelle nous ne voulons pas insister ici.

Sensibilité théorique du spectromètre. — Nous allons faire le calcul sur l'absorption paramagnétique. Dans le montage décrit on détecte en « détection homodyne » le signal :

$$\frac{2\alpha\sqrt{P}Q_0 k}{(1+\alpha)^2}\chi'',$$

α étant le coefficient de couplage. On aura la plus faible absorption paramagnétique détectable en écrivant que ce signal est égal à : $\sqrt{P_B}$ ou :

$$\chi''_{\text{lim}} = \frac{(1+\alpha)^2}{2\alpha Q_0 k}\sqrt{\frac{P_B}{P}}.$$

Dans cette expression, toutes les grandeurs ont été déterminées :

$P = 10^{-2}$, $P_B = 2.10^{-13}$ W, $Q_0 = 0,9.10^4$, $\alpha = 0,27$ et $k = 1,4$.

D'où :

$$\chi''_{\text{lim}} \# 10^{-9} \text{ erg/gauss}^2.$$

Remarquons que, dans ce calcul, la puissance de bruit a été prise égale à 2.10^{-13}. Cette valeur a été obtenue à partir des données de la littérature qui supposent le cristal polarisé par une puissance haute fréquence donnant un débit de 0,5 mA au cristal.

Ces conditions sont à peu près réalisées dans le spectromètre lorsqu'on étudie l'absorption, mais elles ne sont pas réalisées lorsque l'on étudie la dispersion paramagnétique : la cavité est en effet désaccordée et la puissance réfléchie par la cavité (en l'absence de R. P.) augmente ainsi que la température de bruit ; on peut donc prévoir que l'appareillage sera moins sensible pour la détection de la dispersion paramagnétique ; c'est ce que vérifie l'expérience (1).

La température de bruit d'un cristal dépend beaucoup du cristal considéré et peut varier d'un facteur 10.

La valeur χ''_{lim} déterminée théoriquement doit être considérée seulement comme ordre de grandeur et peut varier d'un facteur 2 ou 3 avec le cristal choisi.

Détermination expérimentale de la sensibilité. — On peut déterminer directement la sensibilité du spectromètre en utilisant une quantité connue d'un corps paramagnétique dont l'absorption paramagnétique est connue ; on prendra un échantillon donnant le signal le plus voisin possible du bruit de fond.

Nous avons fait cette opération avec le diphénylpicrylhydrazyle et le manganèse en solution solide (substances phosphorescentes au sulfure de zinc) ou liquide (solutions aqueuses).

Diphénylpicrylhydrazyle (D. P. P. H.). — Une courbe d'absorption donnée par un échantillon de 10^{-5} g de D. P. P. H. est montrée sur la figure 12 ; le signal est de l'ordre de dix fois le bruit de fond (il est très difficile d'apprécier la valeur exacte).

Le bruit de fond correspond donc à 10^{-6} g de D. P. P. H. Le D. P. P. H. a une susceptibilité molaire voisine de $1,3.10^{-3}$ erg/gauss^2. L'absorption est environ $1,5.10^3$ fois plus grande (la raie a une largeur de 2 gauss et le champ continu est voisin de 3 000 gauss), soit environ 2 erg/gauss^2.

A 10^{-6} g de D. P. P. H. (de masse moléculaire 400) correspond une absorption paramagnétique de 5.10^{-9} erg/gauss^2. On trouve pour le

(1) Une autre raison de ce fait est que le ronflement résiduel en fréquence de l'oscillateur provoque un bruit important lorsque l'oscillateur est réglé sur le flanc d'une courbe de résonance.

bruit de fond une valeur qui a même ordre de grandeur que celle calculée théoriquement quoique un peu supérieure.

Substances phosphorescentes au manganèse (Mn^{++}) (¹). — Les oscillogrammes (13) (14) montrent les courbes de résonance données par 0,1 g de sulfure de zinc contenant respectivement 5.10^{-4} et

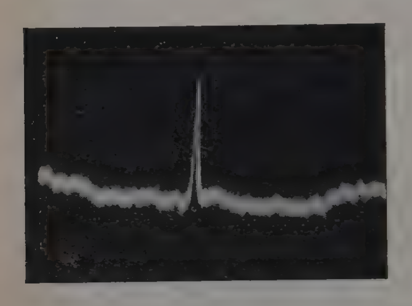


Fig. 12.
10^{-5} g de D. P. P. H.

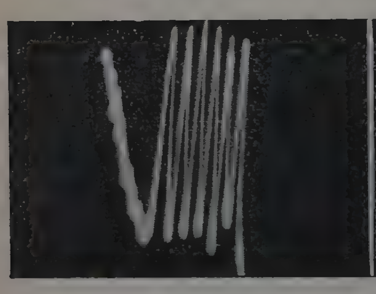


Fig. 13. — Mn^{++} dans ZnS (5.10^{-4} g/g).

Fig. 14. — Mn^{++} dans ZnS (5.10^{-5} g/g).

5.10^{-5} g de Mn^{++} par gramme de sulfure. Le signal obtenu avec la plus faible dilution est encore 4 à 5 fois supérieur au bruit de fond. Or, cette dilution correspond à une absorption paramagnétique de 2.10^{-7} erg/gauss² par gramme. L'échantillon correspond donc à une absorption 20.10^{-9} erg/gauss². Le bruit de fond apparaît ici encore voisin de 5.10^{-9} erg/gauss².

Solution aqueuse de Mn^{++}. — L'oscillogramme (15) montre la courbe de résonance obtenue avec 10 mm³ environ d'une solution aqueuse de sulfate de manganèse à 0,05 M/litre. L'échantillon correspond à une absorption de 10^{-7} erg/gauss², ce qui donne une limite de sensibilité voisine de 10^{-8} erg/gauss².

On trouve une valeur plus forte que précédemment, ce qui est normal car l'eau a une forte absorption dipolaire électrique ; la solution

(¹) Dues à l'obligeance de M. Grillot.

aqueuse doit être introduite suivant l'axe de la cavité dans un tube capillaire. Malgré cette précaution, les pertes dans la cavité augmentent, ce qui a pour résultat d'augmenter le couplage et de diminuer le coefficient de surtension ; ces deux effets diminuent la sensibilité.

Il convient de noter que nous avons défini la sensibilité de notre appareillage comme l'absorption minimum observable; cette manière est la plus commode : l'absorption paramagnétique se traduit par une variation du coefficient de surtension de la cavité résonnante et il revient au même de dire que le spectromètre construit permet de détecter une absorption limite de 5.10^{-9} erg/gauss^2 ou une variation relative $\frac{\Delta Q}{Q}$ du coefficient de surtension de la cavité voisine de 5.10^{-5} (du point de vue radioélectrique, l'appareil est une sorte de détecteur de faibles variations du coefficient de surtension).

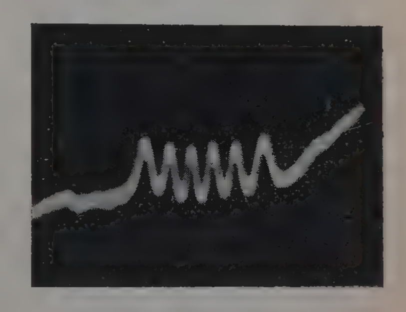


Fig. 15.
$MnSO_4$ dans H_2O 0,05 M.

Par contre, lorsque l'on étudie des dilutions d'un corps paramagnétique, la concentration limite détectable dépend de la largeur de la raie de résonance, de la susceptibilité statique et du volume *admissible*, qui dépend lui-même des pertes diélectriques ; il faudra donc déterminer, dans chaque cas particulier, cette concentration limite. Remarquons enfin que la sensibilité expérimentale est un peu moins bonne que la sensibilité théorique, même si l'on admet que cette dernière est vraie à un facteur 2 ou 3 près. Cette faible divergence provient sans doute du bruit de l'oscillateur (klystron) dont on n'a pas tenu compte dans le calcul de la sensibilité théorique.

Quoi qu'il en soit, la sensibilité pratique déterminée de 5.10^{-9} erg/gauss^2 est bonne si l'on tient compte de l'extrême simplicité du montage ; si l'on compare cette sensibilité à celle de l'ordre de 10^{-9} obtenue normalement avec des appareillages à réception superhétérodyne, on voit que si notre appareillage perd un facteur 5 en sensibilité, il est beaucoup plus simple dans sa réalisation et dans son fonctionnement. La simplicité et la rapidité de sa manœuvre en font un instrument bien adapté à des mesures physico-chimiques et à des essais systématiques.

En particulier, cet appareillage nous a permis l'étude des radicaux libres dans les substances irradiées et les charbons ; c'est cette étude que nous allons exposer maintenant dans les chapitres IV et V.

CHAPITRE IV

Etude de quelques processus d'action de rayonnements ionisants (γ et neutrons) sur la matière.

Depuis les années 1943-1945, un domaine nouveau a été ouvert aux physiciens et aux chimistes, celui de l'action des rayonnements ionisants sur la matière ; de nombreux chercheurs ont choisi telle ou telle grandeur physique (constante diélectrique, module d'Young, ...) et étudié comment varie cette grandeur sous l'action des rayonnements ionisants (en fonction de la dose, de l'énergie, etc.) pour un corps déterminé ou pour une famille de corps.

Dans cet ordre d'idées, il était naturel d'étudier les variations de la susceptibilité magnétique.

C'est la méthode de la résonance paramagnétique qui a été appliquée la première et elle a permis la détection de centres paramagnétiques dans les halogénures alcalins irradiés (12) (depuis on a construit aux Etats-Unis des balances magnétiques très sensibles avec lesquelles on peut obtenir le même résultat).

Mais il convient de noter que l'intérêt fondamental de la résonance paramagnétique dans ces études n'est pas seulement de détecter le paramagnétisme, mais surtout de fournir des spectres dont l'analyse est souvent suffisante pour infirmer ou confirmer tel ou tel modèle choisi pour expliquer la création de centres paramagnétiques.

Ainsi, les travaux de Kip (15) sur la résonance paramagnétique des centres F dans les halogénures alcalins ont confirmé de manière très précise l'interaction de l'électron piégé dans la lacune, avec les différents atomes du réseau.

Nous avons pu de même proposer une interprétation théorique de l'action des rayonnements γ sur certaines substances.

Nos travaux ont porté d'une part sur les verres, d'autre part sur trois catégories de substances organiques, les hauts polymères, les amino-acides et les sucres.

Nous allons indiquer successivement les résultats obtenus avec ces corps.

Etude des verres irradiés aux neutrons et aux rayons γ. — ***Mise en évidence du phénomène*** (9). — Il a été constaté souvent que l'irradiation (aux rayons γ ou aux neutrons) de la plupart des verres s'accompagne d'un brunissement de ces derniers.

Sur une suggestion de M. Kastler, nous avons recherché s'il n'y avait pas simultanément une modification des propriétés magnétiques. Nos premières expériences ont porté sur le verre ordinaire et le pyrex.

Dans les deux cas, un échantillon témoin (non irradié) ne donne aucune courbe de résonance paramagnétique. Le même échantillon bruni par irradiation donne une courbe de résonance dont le facteur de Landé est $g = 2{,}002 \pm 0{,}005$. La largeur de la courbe (largeur à 3 db) est de 45 ± 7 gauss.

Une courbe de résonance obtenue avec du pyrex est montrée sur l'oscillogramme de la figure 16.

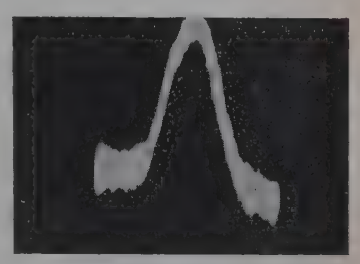


Fig. 16. — Courbe de résonance du verre irradié.

Propriétés du paramagnétisme mis en évidence. — Variations avec la nature du rayonnement. — Les rayons γ du cobalt 60 et le flux de neutrons (avec son rayonnement γ) de la pile atomique de Châtillon donnent qualitativement le même phénomène.

En gros 10^6 rœntgens en rayons γ de cobalt 60 et le rayonnement associé à un flux de 10^{15} neutrons/cm² donnent la même courbe de résonance.

Avec cette dose, 500 mg de verre irradié donnent une courbe ayant la même intensité que la courbe obtenue avec 0,01 mg de D.P.P.H. Si l'on tient compte du rapport des largeurs respectives, on obtient une concentration moyenne de 10^{18} centres par gramme de verre irradié.

Variations avec la dose. — Un fait caractéristique est la saturation du phénomène. Au-dessus du rayonnement associé à un flux de 10^{16} neutrons/cm², le phénomène n'évolue plus.

Les expériences faites avec des doses inférieures montrent que l'intensité croît avec la dose, mais la faiblesse des effets et la mauvaise précision qui en résulte ne permettent pas de déduire des relations quantitatives. De toute manière, la largeur de la raie ne change pas, du moins à la précision de nos mesures.

Variations au cours du temps. — Le paramagnétisme ne semble pas évoluer au cours du temps; des échantillons irradiés donnent, un an après, un phénomène du même ordre de grandeur.

Variations avec la température. — Un chauffage de quelques secondes à 200° environ fait disparaître simultanément la coloration brune et le paramagnétisme.

Etude de verres de compositions diverses. — Nous avons irradié des verres de compositions variées qui nous ont été obligeamment fournis par Mme Winter.

Le tableau ci-après donne la liste et la composition des verres étudiés, ainsi que l'ordre de grandeur des effets observés.

Nature des verres	Composition (en p. 100)		Nombre de centres paramagnétiques par gramme
Pyrex	SiO_2	80,5	10^{18}
	Na_2	4,5	
	$Al_2O_3 + F_2O_3$	2,2	
	BrO_3	11,8	
	As_2O_3	0,7	
Silice fondue	Si_2O	70	10^{18}
Borosilicate Crown	SiO_2	70	10^{18}
	B_2O_3	11	
	Na_2O	16	
	BaO	3	
	Sb_2O_3	traces	
Crown	SiO_2	70	10^{18}
	Na_2O	20	
	CaO	9	
Crown dense au baryum	SiO_2	38	10^{18}
	BrO_3	15	
	BaO	42	
	Al_2O_3	5	
	Sb_2O_3	traces	
Flint léger	SiO_2	57	2.10^{17}
	Na_2O	12	
	PbO	31	
	CaO	traces	
	As_2O_3	traces	
Flint dense	SiO_2	46	Effet non décelable
	Na_2O	8	
	PbO	45	
	CaO	traces	
	As_2O_3	traces	

Tous les verres deviennent paramagnétiques après irradiation donnant sensiblement la même courbe de résonance (même facteur de Landé et même largeur à mi-hauteur).

Le nombre de centres paramagnétiques par gramme de verre irra-

dié est compris entre 10^{17} et 10^{18} (pour un flux de 10^{15} neutrons/cm^2).
Le seul résultat net que l'on peut tirer de cette étude est que la présence de *plomb* dans le verre réduit considérablement le nombre de centres paramagnétiques; il faut noter enfin qu'un verre sans silice (verre au phosphate) donne une courbe de résonance paramagnétique analogue à celle donnée par les autres verres.

Tentative d'interprétation. — Les résultats obtenus ne permettent pas de déterminer la nature et la structure des centres paramagnétiques mis en évidence. Trois modèles peuvent être *a priori* proposés :

— Formation de centres analogues aux centres F.
— Libération du métal alcalin.
— Formation de radicaux libres.

La formation de centres F dans une substance où n'existe pas de réseau bien défini paraît peu probable ; la libération d'atomes alcalins (sodium) pourrait être envisagée ; le sodium incorporé dans un verre donne la même coloration brunâtre à ce dernier, mais on ne comprendrait pas alors que la silice fondue irradiée soit paramagnétique ; de plus, vu la faible concentration des centres paramagnétiques, on pourrait s'attendre à observer les structures hyperfines de la raie due au spin nucléaire du sodium ($i = 3/2$). Dans ces conditions, l'hypothèse qui nous paraît la plus vraisemblable est celle de la formation d'un radical libre.

On peut considérer les verres comme des sortes de macromolécules ; nous aurons l'occasion de revenir sur l'action des rayonnements ionisants sur les hauts polymères organiques ; on sait que l'on admet qu'il y a rupture des liaisons sous l'action des rayonnements et formation de radicaux libres.

Il est tentant d'appliquer au cas des verres cette interprétation ; le radical libre serait gelé dans la structure et la largeur de la raie (beaucoup trop grande d'ailleurs pour qu'elle puisse être attribuée à une interaction dipôle-dipôle) serait due à une structure hyperfine non résolue (un électron célibataire interagissant avec plusieurs atomes du radical [1]).

Ajoutons enfin que la saturation du phénomène lorsque la dose de rayonnement augmente pourrait s'expliquer par une diffusion et une recombinaison des radicaux. Il n'en reste pas moins que seul un rapprochement avec l'action des rayonnements sur d'autres substances nous a permis de bâtir l'hypothèse précédente et que l'état actuel

[1] Kip a montré (15) que si un électron célibataire interagit avec trop de noyaux de spins nucléaires non nuls, la courbe de resonance est l'enveloppe d'un grand nombre de courbes de résonance.

de la question ne permet pas de la vérifier ; on peut seulement affirmer qu'elle n'est pas en contradiction avec les résultats expérimentaux.

Etude de substances organiques irradiées aux rayons γ. — Les premiers travaux sont dus à Schneider, Day et Stein (16) sur le polythène et le plexiglas irradiés; ils mirent en évidence des centres paramagnétiques donnant lieu à une courbe de résonance présentant une multiplicité à trois pics principaux.

Nous avons repris tout d'abord ces expériences puis nous les avons étendues à d'autres hauts polymères et à des substances organiques différentes; le but de ces recherches était de donner une interprétation théorique des effets observés et d'essayer de relier la forme des courbes de résonance paramagnétique à la structure des corps étudiés.

Nous allons tout d'abord indiquer les résultats expérimentaux et donnerons dans une deuxième partie les interprétations théoriques correspondantes.

Résultats expérimentaux. — La source de rayonnement utilisée est la pile atomique de Châtillon. Le rayonnement utilisé est le rayonnement γ associé à un flux de 10^{15}-10^{-16} neutrons/cm^2.

ETUDE DE QUELQUES HAUTS POLYMÈRES (10). — Les hauts polymères étudiés ainsi que les principaux effets observés sont indiqués dans le tableau ci-après.

Propriétés du paramagnétisme mis en évidence. — La courbe de résonance du plexiglas a la forme d'un triplet ; les pics individuels ont une largeur de 15 gauss environ ; les pics latéraux sont à 25 gauss du pic central.

Les raies obtenues avec le polythène, le polystyrolène, le rilsan et le nylon sont trop faibles pour que l'on puisse distinguer les pics latéraux ; toutefois la largeur à mi-hauteur observée est voisine de la distance des pics latéraux du plexiglas.

L'intensité 1 (unité arbitraire) correspond à 10^{17} centres par gramme de haut polymère ; le signal sur l'oscillographe est alors légèrement supérieur au bruit de fond.

Le facteur de Landé de toutes les courbes et du pic central du plexiglas est $g = 2{,}003 \pm 0{,}005$ (obtenu par comparaison avec le D. P. P. H.).

Stabilité des centres paramagnétiques. — Après irradiation tous les hauts polymères sont colorés (teinte jaunâtre) ; la coloration disparaît ainsi que l'effet de résonance paramagnétique après quelques secondes de chauffage vers 150°.

La coloration et l'effet de résonance paramagnétique décroissent au cours du temps.

La « période » de décroissance (période au sens de la radioactivité, c'est-à-dire temps nécessaire pour faire diminuer de moitié l'intensité du phénomène) varie de quelques heures pour le polythène et le nylon, à une quinzaine de jours pour le plexiglass.

TABLEAU DES HAUTS POLYMÈRES

Corps	Résonance paramagnétique	Largeur de la raie en gauss (à 10 p. 100 près)	Intensité de la raie (unités arbitraires)
Polythène	Faible raie élargie	50	1
Plexiglass	Structure en triplet	Largeur du pic central 15. Distance du pic central aux pics latéraux 25.	Pic central 10 Pics latéraux 5
Polystyrolène	Raie élargie	50	3
Rilsan	Raie élargie	50	3
Nylon	Raie élargie	50	3

Nous reviendrons sur ce point lors de l'interprétation théorique, mais nous devons noter dès maintenant que les centres paramagnétiques créés sont d'autant plus stables que le haut polymère est plus dur.

ETUDE DES AMINO-ACIDES (17). — Parmi les hauts polymères, le rilsan est en fait un amino-acide polycondensé; il était naturel de rechercher si les amino-acides eux-mêmes ne donnaient pas, après irradiation, des phénomènes analogues.

Effectivement, nous avons pu détecter un phénomène de résonance paramagnétique dans la plupart des amino-acides étudiés. Ceux-ci sont indiqués avec les résultats dans le tableau ci-après; les effets observés sont également notés.

TABLEAU DES AMINO-ACIDES

Corps	Résonance paramagnétique	Largeur de la raie en gauss (à 10 p. 100)	Intensité (unités arbitraires)
Glycocolle	Structure en triplet	Largeur du pic central 15. Distance des pics latéraux au pic central 25.	Pic central 10 Pics latéraux 5
Alanine	Une courbe (faible)	40 ± 10	2
Leucine	Une courbe (faible)	40 ± 10	2
Norleucine	Une courbe (faible)	40 ± 10	1
Ornithine	Une courbe (faible)	40 ± 10	1
Lysine	Structure en triplet	Distance des pics latéraux 25.	Pic central 4 Pics latéraux 2
Arginine	Une courbe (faible)	40 ± 10	2
Sérine	Une courbe	40 ± 10	2
Thréonine	Une courbe	40 ± 10	3
Cystéine	Pas de courbe décelable		
Homocystéine	Pas de courbe décelable		
Proline	Structure en triplet	Distance des pics latéraux au pic central 25.	6 3
Tyronine	Pas de courbe décelable		
Acide anthranilique	Pas de courbe décelable		

Propriétés du paramagnétisme mis en évidence. — Certains amino-acides (glycocolle, proline, lysine) donnent une courbe de résonance ayant l'allure d'un triplet absolument identique à celui du plexiglas. La courbe de résonance paramagnétique du glycocolle irradié est montrée sur la figure 17. D'autres donnent une courbe de résonance unique, mais la faible intensité ne permet pas de distinguer si la courbe présente ou non une structure.

Le facteur de Landé de toutes les courbes et du pic central du triplet est $g = 2{,}002 \pm 0{,}005$. La largeur de raie des courbes faibles est difficile à déterminer exactement ; elle est en gros voisine de 40 gauss. Pour le triplet, les largeurs des raies individuelles sont voisines de 15 gauss, tandis que la distance des pics latéraux au pic central est voisine de 25 gauss. L'unité d'intensité arbitraire prise correspond comme dans le cas des hauts polymères à 10^{17} centres paramagnétiques par gramme de substance.

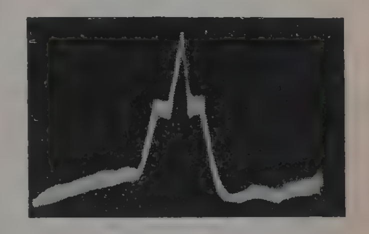


Fig. 17. — Courbe de résonance du glycocolle irradié.

Ainsi qu'on peut le voir, les acides aminés étudiés sont de types très variés (mono-acides mono-aminés, mono-acides diaminés, acides amino-alcools, acides amino-mercaptans, acides aminés cycliques).

Le rôle des fonctions dans l'apparition du phénomène de résonance ne paraît ni important, ni spécifique ; par contre, la structure en triplet semble liée à la présence de nombreux groupements CH_2 dans la molécule.

Stabilité des centres paramagnétiques. — La « période » du phénomène de résonance varie de quelques jours à quelques mois suivant les échantillons ; en fait, *stabilité* dans le temps et *intensité* du phénomène dépendent essentiellement de la dimension des cristaux ; par exemple, la courbe de résonance du glycocolle cristallisé en gros cristaux est beaucoup plus intense et beaucoup plus tenace que celle du glycocolle en poudre microcristalline.

Etude des sucres irradiés (10). — Les différents sucres étudiés — auxquels on peut adjoindre la cellulose et trois polyols (érithritol, mannitol et inositol) — sont le glucose, le mannose, le galactose, le lévulose, le maltose, le lactose, le saccharose et l'inuline.

Les courbes obtenues sont pratiquement identiques. La courbe est unique, le facteur de Landé correspondant est encore $g = 2{,}003 \pm 0{,}005$; la largeur à mi-hauteur est de 40 gauss.

L'intensité correspond à environ 10^{18} centres par gramme de sucre pour des échantillons bien cristallisés.

Ici encore, l'intensité et la stabilité dans le temps dépendent de l'état cristallin de la substance. La figure 18 montre la courbe du lévulose irradié.

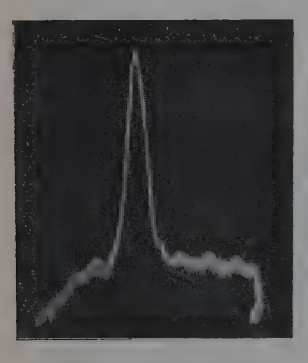


Fig. 18.
Courbe de résonance du lévulose irradié.

Nature des centres paramagnétiques créés. — Les changements dans les propriétés physiques et chimiques des hauts polymères sous l'action des radiations ionisantes ont amené récemment les chimistes à admettre qu'il se produisait des radicaux libres. Ces radicaux libres résulteraient de la rupture d'une liaison sous l'action du rayonnement.

Nous allons montrer que les résultats que nous avons obtenus conduisent à une conclusion analogue. Notons tout d'abord qu'un radical libre qui contient un électron non apparié ne peut être détruit que par un autre radical libre; l'oxygène, on le sait, joue le rôle d'un radical libre (c'est même un biradical .O — O.). Un milieu contenant des radicaux libres et où l'oxygène peut diffuser doit donc normalement s'appauvrir en radicaux libres ; deux processus concourent à la destruction des radicaux : la diffusion des radicaux et la diffusion de l'oxygène.

La diffusion des radicaux dépend essentiellement de leurs dimensions et de la *rigidité* du milieu. Si donc des radicaux libres existent dans un milieu, leur concentration doit être d'autant plus grande que le milieu est plus rigide et a la plus petite surface (rapportée à l'unité de masse).

La concentration des centres paramagnétiques mis en évidence dans les substances étudiées obéit à cette règle :

— Les hauts polymères *mous* donnent des raies faibles.

— Des paraffines irradiées ne donnent pas de raie (les radicaux créés sont de dimensions beaucoup plus faibles que dans les hauts polymères puisque les molécules sont beaucoup plus petites).

— Les corps en poudre microcristalline ne donnent pas de raie (les corps en petits cristaux ont une grande surface : pour une sphère, par exemple, le rapport $\frac{\text{surface}}{\text{masse}}$ varie comme l'inverse du rayon).

— Lorsque, au cours du temps la coloration d'une substance irradiée disparaît (et avec elle le paramagnétisme), la disparition commence à la *surface* du corps.

Tous ces faits conduisent à admettre que les centres paramagnétiques créés par irradiation sont des radicaux libres dans la substance irradiée. La nature de ces radicaux est difficile à préciser ; le rayonnement utilisé est assez énergique pour casser n'importe quelle liaison ; *a priori* on ne sait pas quelle liaison sera cassée ; si la raie est unique, on peut difficilement en déduire la nature du radical formé ; par contre, l'analyse des triplets observés, à l'aide d'un hamiltonien de spin du type de celui de la théorie d'Abragam et Pryce, nous a permis de préciser la nature des radicaux libres créés et d'expliquer pourquoi deux corps aussi différents que le glycocolle et le plexiglas donnent après irradiation la même courbe de résonance.

Interprétation du triplet observé (19). — La formule des hauts polymères est de la forme :

$$\begin{array}{ccccccccc} & & X & & & & X & & \\ & & | & & & & | & & \\ \ldots & — & C & — & CH_2 & — & C & — & CH_2 — \ldots \\ & & | & & & & | & & \\ & & Y & & & & Y & & \end{array}$$

Dans le cas du plexiglas : $X \equiv CH_3$; $Y \equiv CO_2 — CH_3$.

D'autre part, les trois amino-acides qui donnent un triplet sont :

le glycocolle : $(NH_2 — CH_2 — CO_2H)$;

la lysine :

$$\begin{array}{l} (CH_2 — CH_2 — CH_2 — CH_2 — CH — CO_2H) \\ \;\;| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ NH_2 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad NH_2 \end{array}$$

et la proline :

$$(CH_2 \langle \begin{array}{c} CH_2\text{-}CH_2 \\ \\ N \\ H \end{array} \rangle CH — CO_2H).$$

Admettons — ce qui n'est pas déraisonnable du point de vue chimique — que le rayonnement ionisant brise des liaisons C — C ou des liaisons C — N plutôt que des liaisons C — H.

Dans ces conditions, le radical formé le plus souvent, si l'on admet des ruptures au hasard, est du type :

$$\begin{array}{ccccc} H & & R_1 & & \\ | & & | & & \\ .C & — & C & — & R_2 \\ | & & | & & \\ H & & R_3 & & \end{array} \qquad \text{ou} \qquad \begin{array}{ccc} H & & \\ | & & \\ .C & — & C \begin{array}{l} \diagup R \\ \diagdown\!\!= O \end{array} \\ | & & \\ H & & \end{array}$$

où R, R_1, R_2, R_3 sont des groupes monovalents.

Si l'on suppose que l'électron célibataire est dans un état s,

l'influence du champ cristallin n'apparaîtra pas et le facteur de Landé est isotrope.

Par contre, il faut tenir compte de l'interaction entre le spin de l'électron et le spin des noyaux ; dans le cas d'un ion ou atome paramagnétique, il n'y a évidemment qu'un noyau à considérer ; dans les radicaux libres au contraire, il est nécessaire d'admettre que l'électron célibataire interagit avec plusieurs noyaux.

L'hamiltonien de spin, au lieu de s'écrire :

$$W' = g\beta\vec{H}.\vec{S} + A\vec{S}\vec{i} \qquad \text{(cas d'un ion)}$$

a la forme :

$$W = g\beta\vec{H}.\vec{S} + \Sigma A_K\vec{S}\vec{i_K}.$$

$\vec{S}$ est le spin effectif de l'électron ; la somme Σ est étendue à tous les noyaux avec lesquels l'électron est susceptible d'interagir ; $\vec{i_K}$ est le spin du K[ième] noyau.

Dans le cas présent la somme doit être étendue en première approximation aux quatre noyaux les plus voisins de l'électron célibataire, soit deux noyaux de carbone et deux protons, que nous noterons H_1 et H_2. Les noyaux de carbone ont un spin nul et leur contribution à l'hamiltonien (1) est nulle.

L'hamiltonien (1) s'écrit :

$$W = g\beta\vec{H}.\vec{S} + A_{H_1}\vec{S}\vec{i_{H_1}} + A_{H_2}\vec{S}\vec{i_{H_2}}.$$

i_{H_1} et i_{H_2} sont les spins des deux protons, A_{H_1} et A_{H_2} mesurant l'interaction de l'électron célibataire avec chacun des deux protons.

Pour raison de symétrie, on a : $A_{H_1} = A_{H_2} = A$. D'où :

$$W = g\beta\vec{H}.\vec{S} + A(\vec{S}\vec{i_{H_1}} + \vec{S}\vec{i_{H_2}}).$$

Si l'on se place dans un état propre de S_z ($\vec{H}$ étant orienté suivant Oz) et si l'on se limite aux perturbations du premier ordre, les niveaux énergétiques sont donnés par :

$$W_M = g\beta HM + AM(m_{H_1} + m_{H_2}).$$

M est le nombre quantique magnétique électronique ($S_z = M$) et m_{H_1} et m_{H_2} les nombres quantiques magnétiques des protons H_1 et H_2. Les transitions de résonance magnétique électronique sont données par $\Delta M = \pm 1$, d'où : $h\nu = \Delta W = g\beta H + A(m_{H_1} + m_{H_2})$. Les deux protons H_1 et H_2 sont indépendants, m_{H_1} et m_{H_2} peuvent prendre chacun les deux valeurs $+1/2$ et $-1/2$. La somme $m_{H_1} + m_{H_2}$ peut donc prendre les trois valeurs 1, 0, -1, la valeur 0 étant deux fois plus probable que les valeurs 1 ou -1. Il y a donc deux fois plus de

transitions correspondant à $m_{H_1} + m_{H_2} = 0$ que de transitions correspondant à $m_{H_1} + m_{H_2} = \pm 1$.

Les raies de résonance doivent avoir la forme d'un triplet dans lequel le pic central est deux fois plus intense que les pics latéraux. C'est bien la forme du spectre observé.

L'hypothèse faite, à savoir que l'électron est dans un état s, ne constitue sans doute qu'une première approximation ; l'électron est dans un état partiellement p et la structure hyperfine est anisotrope. Ainsi peut s'expliquer l'élargissement des raies du spectre observé, spectre qui est obtenu avec des échantillons polycristallins.

Le coefficient A mesuré — qui est sans doute une moyenne spatiale — a pour valeur $0{,}0023 \pm 0{,}0003$ cm^{-1}. A est très inférieur (environ 30 fois) au coefficient Λ de structure hyperfine de l'hydrogène atomique. Ce fait doit être souligné, car si A était supérieur à Λ, notre théorie serait du même coup infirmée ; la plus grande interaction possible entre un électron et le noyau d'hydrogène est évidemment celle de l'électron de l'atome d'hydrogène.

Tentative d'interprétation de la raie des sucres irradiés. — Les polyols donnant des courbes analogues à celles données par les sucres, on peut admettre que le pont oxygène des sucres ne joue pas de rôle spécial. L'action du rayonnement ionisant est de briser des liaisons dans un corps de formule :

$$CH_2OH - CHOH - CHOH - CHOH - CHOH - CHO$$

ou :

$$CH_2OH - CHOH - CHOH - CHOH - CHOH - CH_2OH.$$

Si l'on admet que les liaisons C — C sont les plus fragiles, le radical le plus probable qui se forme est du type :

```
          H
          |
     OH   O
     |    |
R —  C  — C.
     |    |
     H    H
```

R étant un reste monovalent.

Une théorie analogue à celle développée au paragraphe précédent montre que la courbe de résonance d'un tel radical devrait avoir l'allure d'un doublet : l'électron célibataire supposé dans un état s interagit avec deux noyaux de carbone et un noyau d'oxygène, tous trois de spins nuls et un seul proton de spin 1/2. Si A est l'énergie d'interaction de l'électron célibataire avec le proton, la séparation du doublet doit être A, soit 25 gauss en prenant pour A la valeur déterminée précédemment.

En réalité, la courbe de résonance se compose d'une raie unique large de 40 gauss, soit près du double de A. On peut penser que l'électron célibataire a un caractère partiellement *p* et que, par suite, la structure hyperfine (anisotrope) est complètement masquée dans un spectre donné par des échantillons polycristallins.

Il est possible aussi que le radical formé ne soit pas celui que nous avons indiqué, mais soit plutôt de la forme :

$$\begin{array}{c} \dot{O} \\ | \\ R - C - R' \\ | \\ H \end{array}$$

(R et R′ étant deux groupements monovalents).

L'oxygène et le carbone ayant un spin nucléaire nul, un tel radical donnerait une raie simple.

Seule l'étude de monocristaux et de sucres ayant des atomes « marqués » (oxygène 17) permettra de lever cette indétermination, mais nous allons d'ailleurs revenir sur ce point.

Conséquences des expériences effectuées. — Les renseignements fournis par les expériences précédentes sont de deux sortes :

Renseignements sur l'action du rayonnement sur les substances. — La détection du phénomène de résonance paramagnétique a démontré directement la présence de centres paramagnétiques dans un certain nombre de substances organiques irradiées. De plus, l'étude de la stabilité de ces centres nous conduit à déduire l'existence de radicaux libres.

Nous avons pu enfin préciser la nature de certains d'entre eux.

Il convient de noter que cette détermination précise doit être envisagée avec prudence. Nous avons admis que sous l'action du rayonnement se produisait un radical $R - CH_2.$ Or, chaque rupture de liaison doit donner naissance en fait à *deux* radicaux libres, le radical $R - CH_2.$ accompagné d'un autre.

Nous avons raisonné comme si l'on pouvait négliger ce deuxième radical. Cette hypothèse n'est pas à rejeter *a priori* parce que les expériences de résonance paramagnétique sont faites quelques heures au moins après l'irradiation. Il est donc possible que l'autre radical, moins stable, ait disparu ; dans le cas du glycocolle, le radical $NH_2.$ peut avoir diffusé et s'être recombiné avec un autre radical.

Mais en toute rigueur, la seule chose que l'on peut donc affirmer est que le spectre observé est identique à celui que donnerait un radical de telle ou telle formule (ici $R - CH_2.$)

Pour donner à la méthode toute sa valeur démonstrative, il faut

utiliser des molécules marquées par des atomes de spins nucléaires différents, par exemple un glycocolle partiellement deutérié ($NH_2 - CD_2 - CO_2H$).

De telles études sont dans nos projets mais demeurent encore difficilement réalisables.

Renseignements sur le radical libre lui-même. — La structure hyperfine de la courbe de résonance paramagnétique d'un radical libre est interprétée à l'aide d'un hamiltonien du type :

$$W = g\beta \vec{H}.\vec{S} + \sum_K A_K \vec{S}\,\vec{i_K}.$$

Les données expérimentales permettent de déterminer les grandeurs A_K, c'est-à-dire l'interaction de l'électron célibataire avec les différents noyaux du radical ; ces renseignements sont d'une grande importance pour vérifier les théories modernes de délocalisation des électrons.

La méthode peut s'appliquer aux radicaux libres stables de la chimie organique (par exemple Kikuchi et Cohen (14) l'ont appliquée à la structure hyperfine du diphénylpicrylhydrazyle et au diphénylcarbazyle en solution benzénique). Mais l'étude des radicaux libres instables créés par le rayonnement ionisant et stabilisés dans le corps solide [1] étend beaucoup le domaine et l'intérêt de la méthode (20) ; ici encore, l'utilisation de molécules marquées s'impose : le coefficient A_K ne peut être déterminé que si le noyau correspondant possède un spin non nul : la méthode ne montrera sa puissance qu'avec le développement de la chimie du carbone 13, le seul isotope du carbone ayant un spin nucléaire non nul.

Notons enfin que l'étude de monocristaux irradiés permet de savoir si l'électron célibataire du radical libre créé se trouve partiellement dans un état p (anisotropie de la structure hyperfine). Dans ce cas l'hamiltonien du radical libre doit s'écrire (si l'on admet une symétrie axiale et si l'axe de symétrie est pris comme axe des z) :

$$W = \beta[g_{\parallel} H_z S_z + g_{\perp}(H_x S_x + H_y S_y)] + \sum_K [A_K S_z i_{Kz} + B_K(S_x i_{Kx} + S_y i_{Ky})].$$

Les spectres fourniraient alors, pour diverses orientations du champ magnétique appliqué, A_K et B_K, c'est-à-dire le tenseur d'interaction entre l'électron célibataire et chaque noyau [2].

(1) Il faut naturellement être sûr de la nature du radical créé.

(2) Depuis la soutenance de cette thèse nous avons pu mettre en évidence le caractère anisotrope de la structure hyperfine dans un monocristal de glycocolle irradié (J. Uebersfeld et E. Erb, *C. R. Ac. Sc.*, 1956, **242**, 478).

CHAPITRE V

Etude des charbons.

Mise en évidence des centres paramagnétiques dans les charbons. — Malgré de très nombreuses études réalisées dans divers domaines, le charbon reste actuellement encore une substance très mal connue,

Notre ignorance dans ce domaine est due pour une grande part à la complexité de la matière carbonisée : par distillation d'une houille on peut obtenir toute une gamme de produits plus ou moins complexes ; le charbon n'est donc pas une matière facilement accessible par les méthodes classiques de la chimie organique.

Aussi beaucoup d'études entreprises sur les charbons sont-elles du domaine de la physico-chimie (adsorption des gaz, surface spécifique, conductibilités électrique, thermique, propriétés magnétiques, etc...).

Les mesures magnétiques en particulier présentent un grand intérêt pour confirmer la présence de radicaux libres, présence rendue plausible — ainsi que l'a indiqué M. Etienne — par la grande oxydabilité de certains charbons. Malheureusement, de telles mesures réalisées au moyen de la balance de Curie n'ont pas grand sens parce que la plupart des charbons naturels contiennent du fer et que la présence de cet élément — même en faible quantité — perturbe complètement les mesures ; si l'on veut obtenir des résultats significatifs, il faut éliminer les corps ferromagnétiques, ce qui nécessite des purifications longues et difficiles qui peuvent modifier plus ou moins la structure des charbons.

La méthode de résonance paramagnétique nous a donc paru être, pour la détection d'éventuels radicaux libres, la méthode de choix à la fois par sa *sensibilité* et par sa *sélectivité*, c'est-à-dire par la possibilité qu'elle donne de différencier les divers paramagnétismes entre eux (paramagnétisme des ions minéraux et paramagnétisme des radicaux libres) et de détecter le paramagnétisme en présence de ferromagnétisme : les raies des ions minéraux sont généralement plus larges que celles des radicaux libres ; quant aux corps ferromagnétiques, ils donnent des raies extrêmement larges (de l'ordre de 1 000 à 2 000 gauss) et à susceptibilité statique égale, l'absorption paramagnétique d'un corps ferromagnétique est en gros mille fois plus faible que celle d'un radical libre ; la courbe de résonance des impuretés ferromagnétiques se trouve donc réduite et il est de toute manière facile de distinguer une courbe large de 10 gauss d'une courbe large de 1 000 gauss ; d'ailleurs le balayage ne permet d'observer à l'oscillographe qu'une partie de cette dernière.

Nous avons donc cherché à observer la résonance paramagnétique

dans une houille et effectivement nous avons détecté une raie fine (environ 10 gauss de largeur) correspondant à une concentration en centres paramagnétiques d'environ 5.10^{18} centres par gramme de substance (22).

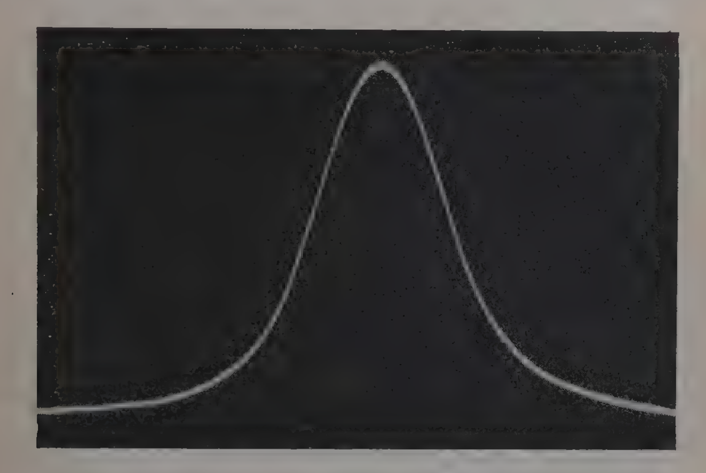


Fig. 19. — Courbe de résonance d'un charbon.

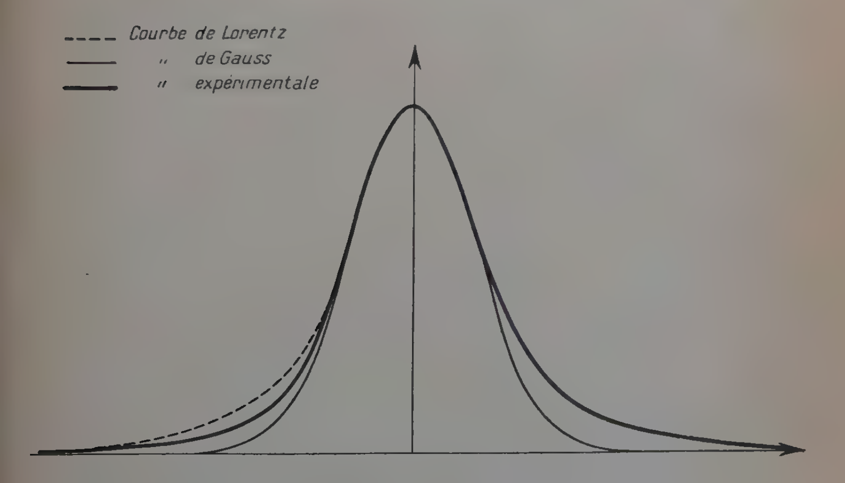


Fig. 20. — Courbe de résonance paramagnétique d'un charbon.

Caractères généraux de la résonance paramagnétique dans les charbons. — ***Forme des raies.*** — Le facteur de Landé de toutes les raies observées est identique à celui de l'électron libre, à la précision des

mesures, soit $g = 2{,}002 \pm 0{,}002$. Les largeurs de raie varient avec les échantillons de 8 à 10 gauss.

Nous avons vérifié que les courbes de résonance ont approximativement une forme de Lorentz. La courbe de résonance d'un charbon est montrée sur l'oscillogramme 19, tandis que sur la figure 20 on a tracé la courbe expérimentale et la courbe de Gauss et de Lorentz théoriques qui ont même largeur à mi-hauteur [1].

Si les divers échantillons de charbons (naturels ou artificiels) examinés donnent des courbes de résonance de forme voisine, l'intensité des courbes, en revanche, peut varier sensiblement d'un charbon à l'autre. Nous avons cherché à préciser le sens de ces variations en fonction de divers facteurs et d'abord de la composition des charbons.

Variations de l'intensité avec la composition des charbons. — Nous avons étudié ce problème sur une série de charbons naturels (houilles et lignites). Les lignites donnent généralement des raies très faibles (lignite de Fuveau) ou même pas de raie du tout (lignite de Hostens).

Les houilles étudiées sont indiquées dans le tableau ci-dessous, où l'on a donné en outre la teneur en matières volatiles, en carbone, en hydrogène et en oxygène [2].

Les courbes de résonance obtenues avec ces divers charbons sont montrées sur les oscillogrammes de la figure 21. De la comparaison des oscillogrammes on peut tirer les conclusions suivantes :

1) L'intensité de la courbe de résonance décroît continûment du charbon « quart-gras » au charbon « flambant sec », c'est-à-dire en même temps que *décroît* la teneur en carbone.

2) L'intensité décroît continûment lorsque la teneur en *matières volatiles* d'une part, en *oxygène* d'autre part, croît.

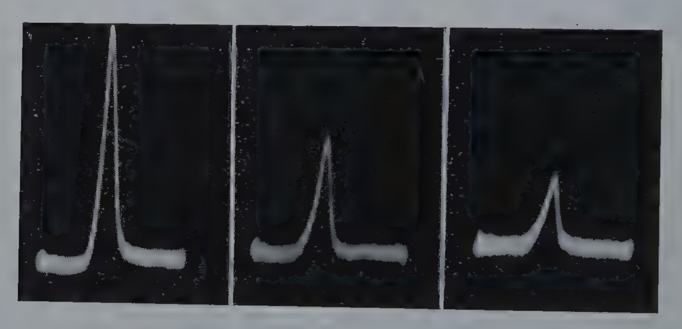
Ces résultats sont corroborés par le fait que les lignites (très riches en matières volatiles) donnent une raie très faible, alors que l'anthracite, très pauvre en matières volatiles (et très riche en carbone) donne une raie encore plus intense que celle du « quart-gras ».

Signalons enfin une application géologique possible de ces résultats : l'anthracite est le plus ancien des charbons étudiés et l'âge des charbons du tableau ci-dessous décroît du « quart-gras » au « flambant sec » ; les lignites enfin sont les charbons les plus jeunes ; on voit donc que la raie de résonance est d'autant plus intense que le charbon est plus ancien ; il va de soi que cette dernière conclusion ne doit pas

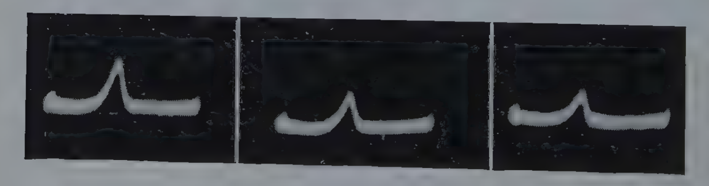
(1) Depuis ce travail, une note de Castle (7) confirme la forme lorentzienne des courbes.

(2) Les échantillons de houille ainsi que le tableau des différentes teneurs sont dus à l'amabilité de M. Etienne et des Houillères du Nord.

Fig. 21. — Courbes de résonance de quelques charbons.



Quart-gras. Demi-gras. Trois-quart gras.



Gras. Flambant gras. Flambant sec.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

être érigée en règle, mais elle peut dans certains cas donner une indication précieuse, ou confirmer des conclusions obtenues par une autre voie.

Type de charbon	Matières volatiles p. 100	Carbone p. 100	Hydrogène p. 100	Oxygène p. 100
Quart-gras	11,20	87,10	4,20	2,40
Demi-gras	16,80	86,98	4,62	2,60
Trois-quart gras . . .	21,75	85,37	5,12	3,16
Gras	22,98	86,58	4,96	4,36
Gras	31,20	84,17	5,41	4,80
Flambant gras. . . .	37,70	82,07	5,55	8,10
Flambant sec	40,20	73,67	5,45	12,33

Des expériences réalisées sur des charbons de sucre donnent qualitativement les mêmes résultats que l'expérience sur les houilles : en chauffant plus ou moins le sucre on obtient un charbon ayant perdu plus ou moins de matières volatiles et donc plus ou moins paramagnétique ; ce sont ces dernières expériences qui nous ont conduit à étudier systématiquement l'influence de la température de carbonisation.

Variations de l'intensité avec la température de carbonisation. — Nous noterons par T_c la température de carbonisation, c'est-à-dire la température à laquelle on a carbonisé une substance organique (le sucre par exemple) ou chauffé un charbon naturel.

Nous avons fait des expériences à la fois sur le charbon de sucre et sur des charbons naturels.

Charbons naturels. — Les charbons ont été chauffés (à l'abri de l'air pour éviter la combustion) pendant 15 minutes à des températures comprises entre 200° C et 1 000° C.

La résonance est étudiée à la température ordinaire. Trois courbes ont été tracées sur la figure 22 ; elles donnent les variations de

l'intensité du pic de résonance en fonction de la température de carbonisation ; l'unité d'intensité correspond à une concentration en centres paramagnétiques d'environ 10^{18} centres par gramme de substance.

La courbe (1) est obtenue avec un charbon « quart-gras » ; la courbe (2) avec un charbon « flambant sec » et la courbe (3) avec un lignite.

L'allure des courbes permet de mettre en évidence les points suivants :

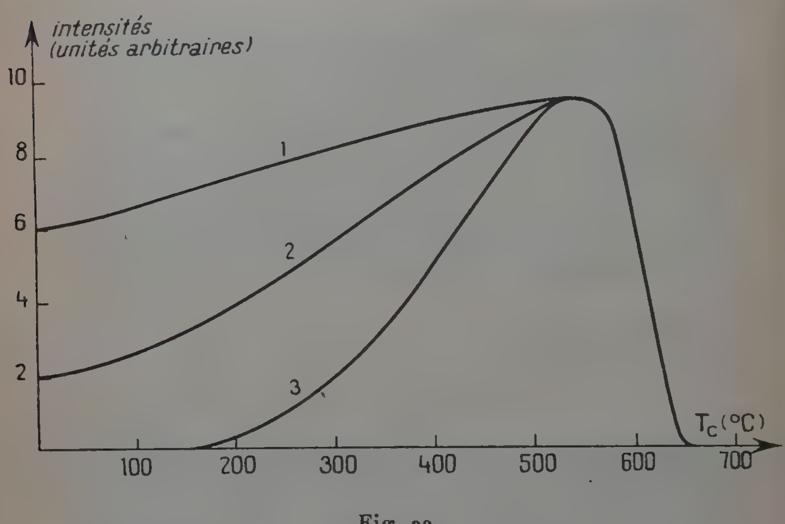


Fig. 22.

1) Les centres paramagnétiques n'apparaissent plus dans des charbons qui ont été carbonisés à des températures supérieures à 650° ; la température de 650° est une température limite qui est la même pour tous les charbons.

2) Pour une température de carbonisation voisine de 550°, la concentration en centres paramagnétiques est maximum et voisine de 10^{19} centres par gramme de substance ; cette concentration est en gros la même pour tous les charbons.

3) Si la température de carbonisation est inférieure à 600°, la concentration en centres paramagnétiques croît avec la température de carbonisation ; cette croissance est d'autant plus rapide que le charbon naturel est plus pauvre en centres paramagnétiques.

Ce résultat doit être rapproché de ceux concernant la composition des charbons ; nous avons vu en effet que l'intensité de l'absorption paramagnétique croît tandis que décroît la teneur en matières volatiles ; or un chauffage à une température T_c (comprise entre 200° et

600° C) a précisément pour résultat d'éliminer les matières volatiles.
M. Etienne a bien voulu nous communiquer quelques températures pour lesquelles le départ des matières volatiles est maximum ; il est assez remarquable que ces températures soient comprises entre 500° et 600° C.

Etude des charbons de sucre. — Comme pour les houilles, la résonance paramagnétique est observée à la température ordinaire. La carbonisation du sucre est réalisée en atmosphère d'azote dans un four électrique dont la température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple ; la présence d'une atmosphère inerte évite la combustion. La température est amenée progressivement à la valeur T_c (température de carbonisation) puis maintenue constante environ une demi-heure. Le refroidissement s'effectue également en atmosphère inerte.
Les résultats obtenus avec les charbons de sucre sont semblables à ceux que donnent les lignites : le phénomène de résonance paramagnétique commence à apparaître lorsque la température de carbonisation est voisine de 300°, passe par un maximum vers 550° et disparaît pour des températures de carbonisation supérieures à 650°.

Conséquences. — La résonance paramagnétique apparaît dans les substances charbonneuses — naturelles ou artificielles — avec les mêmes caractères généraux.
Seuls les charbons carbonisés à basse température sont paramagnétiques ; les charbons graphitisés (cokes de haute température) ne le sont pas ; la raie que nous avons observée est donc tout à fait différente de celle détectée par Castle (8) dans le graphite, raie qui est due à la résonance paramagnétique des électrons de conduction. Il pourrait être tentant de rechercher une interprétation chimique analogue à celle que nous avons donnée dans le cas de substances irradiées en admettant que la carbonisation brise des liaisons et que des radicaux libres sont ainsi produits.
Cette interprétation ne semble pas être correcte parce qu'elle ne tient pas compte du rôle fondamental de l'oxygène, rôle que nous avons pu mettre en évidence et que nous allons exposer maintenant.

Etude de la résonance paramagnétique des charbons de sucre en atmosphère contrôlée. — ***Résultats généraux.*** — Charbons scellés en présence d'air. — Nous avons constaté que lorsqu'on scellait dans un faible volume d'air un charbon de sucre non paramagnétique à l'air libre (carbonisé vers 700° par exemple), il était possible de détecter au bout d'un certain temps une raie de résonance paramagnétique (21). L'intensité de cette raie qui croît au cours du temps atteint une valeur limite au bout de quelques jours ; un léger chauffage (200° C) diminue ce temps et le ramène suivant les cas à quelques minutes ou à quelques heures. Le paramagnétisme mis ainsi

en évidence est instable à l'air ainsi qu'on peut le constater en ouvrant le tube. La période de décroissance du phénomène est de quelques secondes; la valeur exacte dépend d'ailleurs de l'état physique du charbon considéré.

Il est donc possible de détecter — en tube scellé — une raie de résonance paramagnétique au delà de 650° C, température « limite » de carbonisation dont nous avons parlé au paragraphe précédent. Toutefois, si la température de carbonisation T_c dépasse 950° C, on ne peut plus observer de résonance paramagnétique; l'intensité du paramagnétisme instable décroît d'ailleurs continûment lorsque la température de carbonisation croît de 650° à 950° C.

Si l'on place en tube scellé un charbon de sucre paramagnétique à l'air libre ($T_c < 650°$ C), un phénomène analogue se produit; on voit croître l'intensité de la courbe de résonance. Si l'on ouvre le tube scellé, l'intensité du phénomène diminue et on obtient à nouveau un paramagnétisme stable à l'air.

Dans tous les cas si, après avoir ouvert le tube on le scelle à nouveau, le même phénomène réapparaît; l'opération peut être reproduite autant de fois qu'on le désire.

Il faut noter enfin que lorsque le volume d'air emprisonné avec 1 mg de charbon est supérieur à 100 mm³ environ, tout se passe comme si le charbon restait à l'air libre.

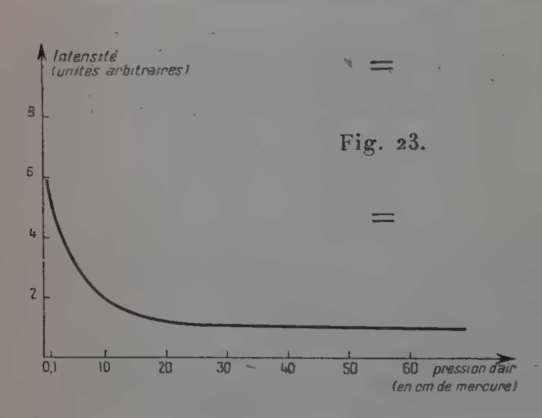


Fig. 23.

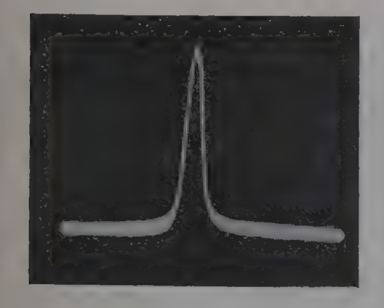
Charbons placés sous vide. — Si l'on fait le vide au-dessus d'un charbon, on voit apparaître des phénomènes analogues à ceux observés avec les charbons scellés en présence d'une quantité limitée d'air. La seule différence est que le paramagnétisme apparaît dès que l'on commence à faire le vide (notre appareillage nous permet de faire le vide pendant l'observation du phénomène de résonance paramagnétique). L'intensité croît en même temps que diminue la pression d'air.

La courbe de la figure 23 donne l'intensité de la résonance en fonction de la pression d'air pour un charbon carbonisé à 650° C.

Charbons placés en atmosphère inerte. — Si après avoir fait le vide au-dessus d'un charbon, on introduit une certaine pression d'un gaz inerte, le paramagnétisme diminue mais garde une valeur

nettement supérieure à celle obtenue avec une pression d'air ou d'atmosphère identique.

Caractère du paramagnétisme instable à l'air. — 1) Le facteur de Landé est encore celui de l'électron libre $g = 2{,}002 \pm 0{,}001$.



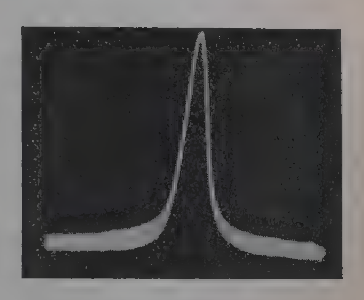


Fig. 24.

2 mg de charbon scellé sous vide. 0,2 mg de D. P. P. H.

2) La raie a encore une forme de Lorentz.

3) Le nombre de centres paramagnétiques peut atteindre 10^{20} par gramme, ce qui est une valeur énorme si l'on remarque que 1 g de

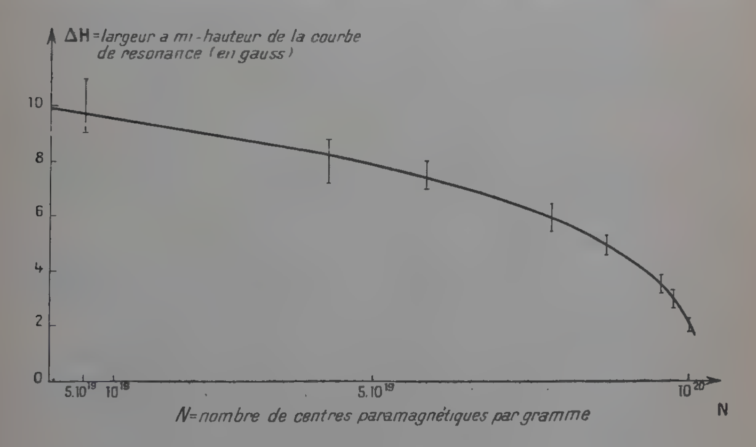


Fig. 25.

D. P. P. H. — radical libre pur — en contient $1{,}5 \times 10^{21}$. Les oscillogrammes de la figure 24 montrent les courbes de résonance obtenues avec 0,2 mg de D. P. P. H. et 2 mg d'un charbon scellé sous vide.

4) La largeur de la raie décroît lorsque la concentration en centres paramagnétiques croît. Sur la courbe de la figure 25 on a tracé la courbe donnant la largeur de la raie en fonction de la concentration en centres paramagnétiques (concentration mesurée par l'aire de la raie).

Les largeurs de raies sont comprises entre 2 gauss et 10 gauss. Il convient de noter que le fait que la largeur de la raie décroît quand croît le nombre de centres paramagnétiques prouve que les raies de résonance sont rétrécies par effet d'échange (lorsqu'il n'y a pas d'effet d'échange la largeur de la raie doit croître avec la concentration en centres paramagnétiques).

La forme de Lorentz des courbes est de plus une vérification de la théorie d'Anderson et Weiss qui prévoit une telle forme de courbe lorsque l'effet d'échange est important.

Interprétation du paramagnétisme dans les charbons. — Les expériences réalisées permettent de tirer les conclusions suivantes :

Les courbes de résonance — qu'elles soient stables ou non à l'air libre — semblent produites par des centres paramagnétiques de même nature puisqu'on peut passer d'une *manière continue* d'une courbe à l'autre.

Les courbes ont toujours la même forme (forme de Lorentz) et le même facteur de Landé ($g = 2{,}002$) ; la variation de largeur est attribuée à un effet d'échange plus ou moins prononcé.

La grande finesse des raies laisse penser que les centres paramagnétiques sont des radicaux libres dispersés dans la matière charbonneuse.

L'absence de structure hyperfine suggère que l'électron célibataire interagit avec des noyaux de spin nul (carbone ou oxygène).

Expériences réalisées en atmosphère contrôlée. — L'allure du phénomène de résonance paramagnétique en atmosphère contrôlée met en évidence, d'une part, le rôle fondamental de l'oxygène, d'autre part, de la pression totale du gaz agissant sur le charbon.

Nous pensons qu'il faut envisager deux processus distincts :

1) Une réaction chimique d'équilibre de l'oxygène sur des radicaux libres R, de la forme :

$$R + O_2 \rightleftarrows A. \qquad (1)$$

A étant un corps non radicalique.

La concentration des radicaux sera donc d'autant plus forte que la pression partielle de l'oxygène sera plus grande.

2) Un processus d'adsorption physique, les différents gaz pouvant être adsorbés sur le charbon proportionnellement à leur pression

partielle (le coefficient de proportionnalité est différent pour chaque gaz).

Nous admettrons, ce qui est plausible, que l'oxygène adsorbé physiquement ne peut agir sur les radicaux libres.

Les diverses expériences peuvent être interprétées de la manière suivante :

a) Les charbons de basse température (température de carbonisation T_c inférieure à 650°) sont compacts ; l'oxygène diffuse mal dans la masse ; un certain nombre de radicaux libres restent inaccessibles et se trouvent ainsi stabilisés quelle que soit la nature du gaz présent.

Dans les charbons de haute température ($650° < T_c < 950°$) l'oxygène peut diffuser plus facilement et détruire tous les radicaux.

b) Charbons scellés en présence d'une quantité limitée d'air. La pression de l'oxygène libre diminue et lorsqu'elle est assez faible, le nombre de radicaux devient notable (l'équilibre (I) est déplacé vers la gauche).

Si la quantité de gaz est trop grande, tout l'oxygène ne peut s'adsorber et la concentration en radicaux libres reste très faible.

c) Charbons placés dans le vide. En faisant le vide, on diminue la pression de l'oxygène ; on favorise donc encore la création de radicaux libres.

d) Charbons placés en atmosphère inerte. Lorsque l'on introduit un gaz inerte sur un charbon préalablement placé dans le vide, le gaz inerte tend à s'adsorber sur le charbon et à chasser l'oxygène qui était resté adsorbé sur le charbon (l'adsorption se fait proportionnellement aux pressions partielles).

On justifie ainsi la diminution du paramagnétisme.

En ce qui concerne la nature même du radical libre, nous pensons que ce pourrait être un biradical de la forme :

La réaction (I) s'écrirait alors :

$$+ O_2 \rightleftarrows$$

La présence de corps polycondensés est en effet probable dans les

charbons et la réaction (I) serait analogue à une réaction de photo-oxydation.

Si l'interprétation développée ici permet d'expliquer tous les phénomènes observés, il faut encore de longues études pour élucider complètement le problème des radicaux dans les charbons.

Parmi les travaux projetés ou en cours de réalisation au laboratoire, mentionnons d'une part des essais d'extraction pour isoler si possible le radical libre, d'autre part des mesures d'adsorption et de surface spécifique.

CONCLUSION

Il y a deux ans, au Congrès de Chimie-Physique à Paris, le Professeur Kozyrev signalait que l'étude des radicaux libres par la résonance paramagnétique lui paraissait pleine de promesses; nous avons essayé de justifier ses espérances, espérances que d'autres travaux à l'étranger sont d'ailleurs venus confirmer.

Nous pensons avoir démontré par notre travail la présence de radicaux libres dans les substances organiques irradiées et les matières charbonneuses. Certes, cette présence était plausible *a priori*, du point de vue chimique; elle était même invoquée dans le cas des hauts polymères irradiés pour rendre compte de certaines modifications de propriétés; de même la grande oxydabilité de certains charbons constituait une présomption importante en faveur de la présence de radicaux. Néanmoins, il fallait apporter la démonstration directe de cette présence et de sa généralité. Nous avons de plus contribué à préciser la nature des radicaux mis en évidence.

Nous espérons que la réalisation de notre spectromètre à l'Ecole de Physique et de Chimie contribuera à faciliter le travail des chimistes et des physico-chimistes.

Il est dans nos projets d'améliorer la sensibilité de notre appareil afin de pouvoir déceler de plus faibles quantités de radicaux libres; cette amélioration s'avère nécessaire pour l'étude des radicaux à durée de vie limitée dont la concentration moyenne risque d'être faible.

Enfin, beaucoup de réactions chimiques se font à des températures élevées; un dispositif de chauffage par air qui permet l'étude de ces réactions vient d'être réalisé au laboratoire en collaboration avec M. Landesman, élève de l'Ecole de Physique et de Chimie.

Ecole Supérieure de Physique
et de Chimie de Paris.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Abragam et M. H. L. Pryce. — *Proc. Roy. Soc.*, 1951, **205**, 135.
(2) P. W. Anderson et P. R. Weiss. — *Rev. Mod. Phys.*, 1953, **25**, 267.
(3) R. Beringer et J. G. Castle. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 581.
(4) B. Bleaney et K. W. H. Stevens. — *Report on Progress in Physics*, 1953, **16**, 108.
(5) F. Bloch. — *Phys. Rev.*, 1947, **70**, 460.
(6) G. Bruhat et A. Kastler, — *Traité d'Optique* (Spectroscopie des radiofréquences), 1954, Masson, éd.
(7) J. G. Castle. — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1955, **30** (nº 2), 41.
(8) J. G. Castle. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 1063.
(9) J. Combrisson et J. Uebersfeld. — *C. R. Ac. Sc.*, 1954, **238**, 572.
(10) J. Combrisson et J. Uebersfeld. — *C. R. Ac. Sc.*, 1954, **238**, 1397.
(11) W. Gordy et coll. — *Microwave Spectroscopy*, 1953, Wiley.
(12) C. A. Hutchison. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1769.
(13) A. Kastler. — *C. R. Ac. Sc.*, 1954, **238**, 669.
(14) Kikuchi et Cohen. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 394.
(15) A. F. Kip et coll. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1066.
(16) E. E. Schneider, M. J Day et G. Stein. — *Nature*, 1951, **168**, 646.
(17) H. C. Torrey et C. A. Whitmer. — *Crystal Rectifiers* (M. I. T. Radiation Laboratory, Series nº 15).
(18) J. Uebersfeld. — *J. Phys. Rad.*, 1955, **16**, 78.
(19) J. Uebersfeld. — *C. R. Ac. Sc.*, 1954, **239**, 240.
(20) J. Uebersfeld. — *J. Phys. Rad.*, 1954, **15**, 589.
(21) J. Uebersfeld et E. Erb. — *J. Phys. Rad.*, 1955, **16**, 340.
(22) J. Uebersfeld, A. Etienne et J. Combrisson. — *Nature*, 1954, **174**, 614.
(23) J. H. Van Vleck. — *Phys. Rev.*, 1947, **73**, 1249.
(24) Zavoisky. — *J. Phys. U. S. S. R.*, 1945, **9**, 211.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1956, 2e TRIMESTRE, Nº D'ORDRE 2376, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, Nº 3340. — 5-1956.

UNE NOUVELLE MÉTHODE DE MESURE DE LA CONSTANTE DIÉLECTRIQUE COMPLEXE EN ONDES CENTIMÉTRIQUES (1)

APPLICATION A L'ÉTUDE DU PHÉNOMÈNE D'ADSORPTION DE L'EAU

Par Jean LE BOT

SOMMAIRE. — La première partie de ce travail est consacrée à l'étude d'une nouvelle méthode de mesure des constantes diélectriques complexes en ondes centimétriques. L'originalité de cette méthode réside dans le fait qu'elle permet de réaliser un certain nombre de conditions expérimentales impossibles à obtenir simultanément avec aucun des nombreux procédés décrits dans la littérature : faible quantité de produit, possibilité de faire varier la température et de contrôler l'atmosphère au-dessus de l'échantillon, calculs rapides et simples.

La seconde partie de ce travail est l'application de cette technique à l'étude de l'adsorption de l'eau. Les courbes $\varepsilon'' = f(T)$ pour différentes teneurs en eau adsorbée présentent des maxima dont la température T_c varie avec la teneur en eau. Le report de ces températures en fonction de l'inverse des pressions relatives d'équilibre constitue un diagramme formé de deux droites. On peut déduire de ce diagramme la surface du gel ; on montre, en outre, que l'allure du diagramme est conditionnée par d'autres propriétés spécifiques du gel telles que sa porosité. Les résultats acquis permettent donc de présenter la méthode diélectrique comme un nouveau procédé d'étude de l'adsorption physique des gaz.

CHAPITRE PREMIER

Nouvelle méthode de mesure en ondes centimétriques.

Introduction. — Si l'on écarte les buts purement techniques ou industriels, le problème de la mesure de la constante diélectrique et, par conséquent, le choix des méthodes peut se poser de deux façons différentes, selon les informations que l'on désire en retirer. Si l'on s'inté-

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris le 24 novembre 1954 pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques.

cation périodique bimestrielle.

resse à la mesure classique des moments électriques ou au problème du champ interne dans les diélectriques, la connaissance très précise des *valeurs absolues* des constantes diélectriques à différentes fréquences est indispensable. Pour ne rien perdre sur la précision des mesures, on est obligé d'accepter les conditions expérimentales suivantes ; on opère rarement en faisant varier de façon continue la température mais en travaillant à des points fixes ; on étudie principalement les liquides, aisés à mettre en place dans les cellules de mesure ; pour les solides, les monocristaux sont préférables aux poudres qui nécessitent des formules de correction imparfaitement au point pour les corps absorbants. La plupart des très nombreux travaux publiés sur les diélectriques à ce jour ont été exclusivement effectués dans cet esprit. Si l'on cherche, au contraire, à étudier les corps et surtout les solides à partir de leurs propriétés diélectriques (10), on est amené à rechercher des méthodes permettant de placer le plus grand nombre possible de points dans l'une des représentations « spectrales » suivantes :

$$\varepsilon'' \text{ et } \varepsilon' = f(\nu) \qquad \varepsilon'' \text{ et } \varepsilon' = f(T)$$

qui constituent des sections par des plans T ou ν des surfaces :

$$\varepsilon' = f(\nu, T) \qquad \varepsilon'' = f(\nu, T).$$

On peut déduire de ces courbes la représentation particulièrement intéressante (11) :

$$\log \nu_c = f(1/T_c)$$

en désignant par ν_c et T_c la fréquence et la température des maxima de ε''.

La méthode idéale consiste à mesurer ε'' et ε' en fonction de la fréquence à de nombreuses températures ; ces mesures nécessitent toutefois un ensemble de matériel d'une rare qualité et les expériences sont fort longues et délicates si l'on désire pouvoir placer de nombreux points dans le diagramme $\log \nu_c$, $1/T_c$. En général, on se contente de faire varier la fréquence en opérant à quelques températures fixes, mais, pour des raisons techniques et *surtout en ondes centimétriques*, on préfère presque toujours faire *varier la température ;* le domaine spectral des ondes centimétriques étant encore à peine exploré pour les solides, on peut se contenter, pour le moment, de connaître la *position* des bandes d'absorption sans chercher à mesurer avec grande précision leur intensité. Ceci permet une *notable simplification* des méthodes et permet surtout d'aborder l'étude des corps solides en poudres ou en microcristaux.

Une méthode de mesure convenant à ce genre d'études doit, évidemment, être d'abord fidèle, mais on n'exigera pas d'elle les valeurs absolues des constantes diélectriques avec précision tout en imposant une grande sensibilité aux faibles variations de celles-ci et, autant que pos-

sible, une grande rapidité. Il faudra, en outre, pouvoir faire varier commodément la température dans des limites aussi étendues que possible (— 180° à 150°, par ex.). Enfin, pour faciliter le dépouillement des nombreuses mesures effectuées au cours d'un cycle thermique, les calculs devront être simples, susceptibles par exemple d'une résolution graphique quasi automatique.

A la suite des travaux de M. et R. Freymann (8) (9) (11), le Laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de Rennes s'orientant nettement vers ces études de spectroscopie hertzienne des solides, nous avons fait choix d'abord, parmi les méthodes existant en ondes centimétriques, de celle qui convenait alors le mieux au genre d'étude envisagée : *la méthode du guide court-circuité*, méthode que nous avons utilisée pour nos premières expériences sur les gels de silice, nous n'en parlons pas ici (voir 22). Mais la nécessité de pouvoir contrôler l'atmosphère au-dessus du produit (en vue d'une étude détaillée de la sorption du corps menée paralèllement à son étude diélectrique) nous a conduit à imaginer une autre technique, la méthode du bâtonnet, répondant mieux aux conditions expérimentales nouvelles que nous imposions.

Principe de la méthode du bâtonnet. — La plupart des méthodes de mesures de constantes diélectriques (C. D.) complexes en ondes centimétriques se ramènent à ceci :

a) on insère l'échantillon de forme convenable en un point judicieusement choisi d'une cavité ou d'un guide d'onde et l'on cherche à décrire l'insertion de l'échantillon comme celle d'une impédance localisée dont la valeur est fonction de la C. D. à mesurer ;

b) on cherche un procédé de mesure approprié de cette impédance.

C'est ainsi que nous nous proposons de présenter la méthode que nous avons mise au point en collaboration avec S. Le Montagner.

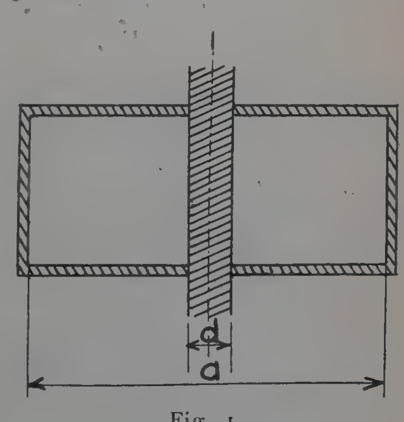


Fig. 1.

Insertion de l'échantillon. Relation entre C. D. et impédance. — L'échantillon à étudier doit avoir la forme d'un petit cylindre de diamètre d ; s'il s'agit d'une poudre, on l'enferme dans un tube à parois très minces de diamètre intérieur d. Cet échantillon est placé, comme l'indique la figure 1 : l'axe est perpendiculaire

aux grands côtés du guide H_{01} en leurs milieux. Plusieurs auteurs avaient déjà imaginé le mode d'insertion de l'échantillon sous forme d'un bâtonnet mais dans une *cavité* résonnante à surtension moyenne ou forte. Notre méthode, plus simple dans l'ensemble à mettre en œuvre, se prête beaucoup mieux à la variation thermique.

Le problème de la représentation de cet obstacle dans le guide par un circuit équivalent a été étudié par deux auteurs (7) (28) pour les besoins de la technique du radar.

Marcuvitz, en particulier, présente les résultats d'une étude très complète. Il affirme notamment que si le diamètre de l'échantillon n'est pas négligeable par rapport à la longueur d'onde, l'obstacle dans le guide doit être représenté par une structure quadripolaire en T comprenant un élément shunt et deux éléments série, d'autant plus importants que d est grand et la constante diélectrique élevée.

Si l'on se limite au cas $d/a < 0{,}1$ avec $\varepsilon' < 20$ et ε'' faible, conditions très acceptables à 3 000 MHz et pour les corps que nous désirions étudier, les formules se simplifient notablement : le circuit équivalent se réduit à un élément shunt dont l'admittance en valeur normalisée Y est donnée, avec une approximation de 1 p. 100 par la formule :

$$j\,\frac{1}{Y} = \frac{a}{2\lambda g}\left[\frac{2}{\varepsilon^* - 1}\left(\frac{\lambda}{\pi d}\right)^2 - \frac{1}{4}\,\frac{\varepsilon^* - 3}{\varepsilon^* - 1} - S_0\right] \qquad (1)$$

dans laquelle ε^* désigne la C. D. complexe : $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$, tandis que la quantité S_0 est donnée par :

$$S_0 = \mathrm{Log}_e\,\frac{4a}{\pi d} - 2 + 2\Sigma \qquad (2)$$

$$\Sigma = \sum_{n=3}^{\infty}\left[(n^2 - (2a/\lambda)^2)^{-1/2} - 1/n\right] \qquad n \text{ impair.} \quad (3)$$

On peut aisément résoudre en ε' et ε'' la formule de Marcuvitz ; posons : $Y = G + jB$, (1) peut alors s'écrire en posant :

$$2\left(\frac{\lambda}{\pi d}\right)^2 + 0{,}5 = k$$

$$(\varepsilon^* - 1)\left(2\,\frac{\lambda g}{a}\,\frac{j}{G + jB} + S_0 + \frac{1}{4}\right) = k. \qquad (4)$$

Désignons par S la quantité $S_0 + 1/4$ et posons :

$$S + 2\,\frac{\lambda g}{a}\,\frac{B}{B^2 + G^2} = u \qquad (5)$$

$$2\,\frac{\lambda g}{a}\,\frac{G}{B^2 + G^2} = v \qquad (6)$$

(4) se met alors sous la forme :

$$\varepsilon^* - 1 = \frac{k}{u + jv} \tag{7}$$

mettant ε^* sous la forme complexe $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$, on obtient :

$$\frac{\varepsilon' - 1}{k} = \frac{u}{u^2 + v^2} \tag{8}$$

$$\frac{\varepsilon''}{k} = \frac{v}{u^2 + v^2}. \tag{9}$$

Pour une longueur d'onde donnée, S peut être calculé d'avance et devient une simple constante. Mesurant B et G susceptance et conductance de l'échantillon, les équations (5) et (6) puis (8) et (9) permettent d'obtenir ε' et ε''.

Détermination de l'impédance de l'échantillon. — Nous venons de voir que le bâtonnet diélectrique était assimilable à un élément shunt localisé dans la ligne équivalente au guide. Le point d'insertion de cet élément est évident, l'obstacle possédant un axe et la symétrie de révolution par rapport à celui-ci. Dans ces conditions, il est possible de trouver des procédés permettant, d'après l'étude de la propagation dans le guide, d'obtenir l'impédance ou l'admittance de l'obstacle localisé à son axe de symétrie ; nous avons retenu deux procédés : celui, classique, du taux d'ondes stationnaires (T. O. S.) et celui, nouveau, du court-circuit mobile (C. C. M.).

Procédé du T. O. S. — Le premier procédé est très connu : il consiste, à l'aide d'un mesureur d'ondes stationnaires à déterminer le T. O. S., $t = V_{max}/V_{min}$ et la distance l d'un minimum du champ d'ondes stationnaires à l'impédance à mesurer. L'abaque de Smith permet alors d'obtenir très rapidement R et X, composantes de l'impédance à déterminer en fonction de t et l. Dans le cas du bâtonnet diélectrique constituant notre échantillon, il faut remarquer que cet obstacle placé dans le guide constitue un quadripole, il y a donc lieu de réaliser une terminaison connue du côté opposé à celui où se fait la mesure ; le plus simple est d'utiliser une terminaison adaptée. On réalise alors le schéma représenté figure 2 ; le guide est adaptée à droite de l'échantillon par une terminaison sans réflexion.

L'admittance normalisée dans le plan b de l'échantillon est, en désignant comme plus haut par $Y_b = G + jB$ l'admittance propre du bâtonnet :

$$Y_b = G + 1 + jB. \tag{10}$$

L'admittance de la terminaison sans réflexion est, en effet, $Y_t = 1 + j0$, elle se transforme sans changement à travers une longueur de ligne quelconque.

Utilisant le procédé indiqué plus haut, on obtient Y_b et par suite Y, ce qui permet d'obtenir ε' et ε''.

Toutefois, pour les faibles constantes diélectriques, Y est également faible et, par suite, Y_b diffère peu de Y_0. Dans ces conditions, on a un champ d'ondes stationnaires peu marqué : le taux d'ondes stationnaires t est aisément mesurable directement, mais l'on a une grosse imprécision sur la détermination de l, les minima étant très plats.

Pour cette raison (et pour beaucoup de composés dont l'étude de la constante diélectrique nous paraissait intéressante), ce procédé du T.O.S. *devenait inutilisable.* Ainsi, pour un gel de silice, on pouvait s'attendre à une constante diélectrique variant de $\varepsilon^* = 2 - j0$ à $\varepsilon^* = 4 - j0{,}75$,

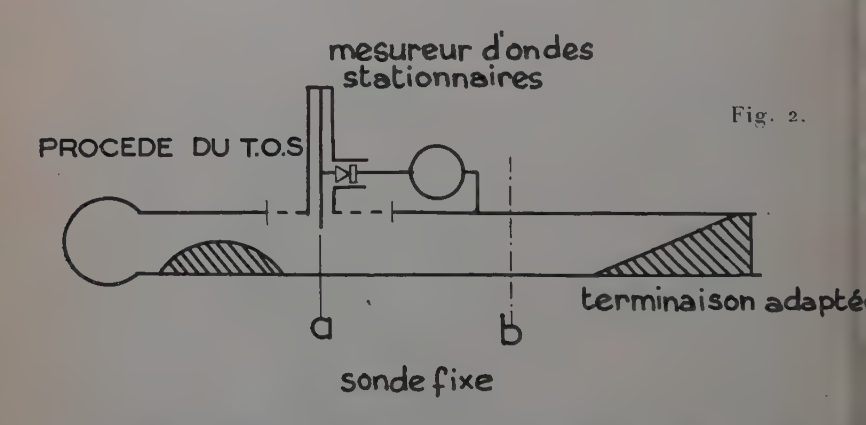


Fig. 2.

les limites correspondantes de Y sont donc sensiblement, d'après les formules (1) à (9) :

$$Y = j0{,}055 \qquad Y = 0{,}04 + j0{,}16$$

ce qui conduit à un taux d'ondes stationnaires t variant de 1 à 0,9.

Dans ces conditions, il aurait fallu, au voisinage d'un minimum, déplacer le chariot du mesureur d'O. S. de 1 mm pour obtenir, avec l'équipement décrit, un déplacement du spot juste perceptible. La détermination précise de l s'avérait donc impossible.

Procédé du C. C. mobile. — Nous avons donc été conduits à imaginer une technique qui se substituerait au procédé du T. O. S. lorsque celui-ci deviendrait inutilisable ; *c'est le procédé du court-circuit mobile* (C. C. M.).

Nous plaçons derrière l'échantillon un court-circuit mobile (d'où le nom que nous avons donné à ce procédé) ; nous pouvons donc ramener dans le plan de l'obstacle une admittance purement imaginaire qui s'ajoutera à celle de l'échantillon ; *ainsi, le taux d'ondes stationnaires*

dans le guide sera toujours élevé et la localisation des minima, précise.

Disposant d'un piston de court-circuit mobile, il est même possible d'éviter l'emploi d'un mesureur d'ondes stationnaires et, par suite, tous les inconvénients inhérents à son emploi. Nous allons montrer que la mesure de l'impédance peut se faire avec une sonde fixe placée à une certaine distance de l'axe de l'échantillon ; les quantités mesurées sont alors les suivantes : déplacement p du piston pour ramener un minimum sur la sonde lorsqu'on introduit l'échantillon, taux d'ondes stationnaires t.

Le schéma de principe du montage est représenté figure 3.

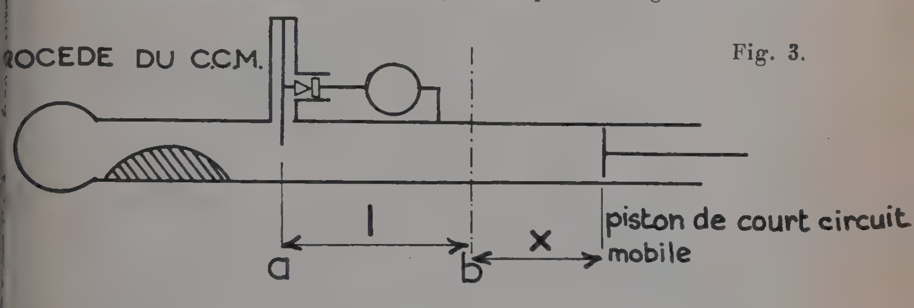


Fig. 3.

L'admittance dans le plan b est :

$$Y_b = G + j(B - \text{cotg } \beta x) \qquad (11)$$

somme de l'admittance propre de l'échantillon $Y = G + jB$ à déterminer et de l'admittance du piston $Y_1 = -j \text{ cotg } \beta x$ situé à la distance variable x de l'axe de l'échantillon. Posant : $Y_b = G_b + jB_b$, il vient :

$$G_b = G \qquad (12)$$

$$B_b = B - \text{cotg } \beta x. \qquad (13)$$

Transformons Y le long du guide pour trouver l'admittance dans le plan a de la sonde située à la distance l de l'axe de l'échantillon. La formule de transformation des admittances donne, en posant :

$$Y_a = G_a + jB_a$$

$$G_a = \frac{G_b(1 + \text{tg}^2 \beta l)}{(1 - B_b \text{ tg } \beta l)^2 + G_b^2 \text{ tg}^2 \beta l} \qquad (14)$$

$$B_a = \frac{-B_b \text{ tg}^2 \beta l + (1 - B_b^2 - G_b^2) \text{ tg } \beta l + B_b}{(1 - B_b \text{ tg } \beta l)^2 + G_b^2 \text{ tg}^2 \beta l} \qquad (15)$$

la tension au point a peut alors s'écrire :

$$\left| \frac{V_a}{V_{inc}} \right| = 2[(1 + G_a)^2 + B_a^2]^{-1/2} \qquad (16)$$

V_{inc} est constant si les alimentations du générateur sont bien stabilisées et celui-ci correctement découplé de sa charge ; les formules (14) (15) et (16) permettent alors de relier la tension V_a repérée par la sonde fixe aux quantités G et B cherchées par l'intermédiaire des quantités x et l faciles à déterminer.

Toutefois, la forme mathématique obtenue est peu commode à utiliser ; il est possible de la simplifier notablement par un choix judicieux de l ; nous introduisons également le taux d'ondes stationnaires t, grandeur beaucoup plus aisée à mesurer que les valeurs de la tension dans le guide.

Certaines valeurs particulières de l donnent à tg βl une forme particulièrement simple : ce sont : $l = k\lambda/2$ et $l = (2k+1)\lambda/4$ (λ désigne ici la longueur d'onde guide ; pour simplifier l'écriture, nous supprimerons l'indice g), qui conduisent respectivement à tg $\beta l = 0$ et tg $\beta l = \infty$. La première valeur de l est évidemment à rejeter ; en effet, à un minimum amené sur la sonde correspond un minimum dans le plan de l'échantillon qui n'a plus, ainsi, qu'un effet négligeable. Au contraire, la valeur $l = (2k+1)\lambda/4$ est intéressante car, lorsque, par le jeu du piston, un minimum est ramené sur la sonde, l'échantillon se trouve placé à un maximum du champ d'ondes stationnaires, donc dans une région de champ fort, condition éminemment favorable à la détermination de faibles constantes diélectriques.

Dans ces conditions, (14) et (15) deviennent :

$$G_a = \frac{G_b}{B_b^2 + G_b^2} = R_b \qquad (17)$$

$$B_a = -\frac{B_b}{B_b^2 + G_b} = X_b. \qquad (18)$$

Posant $V_a/V_{inc} = V_1$, pour $l = (2k+1)\lambda/4$, l'équation (16) s'écrit en tenant compte de (17) et (18) :

$$|V_1| = 2(B_b^2 + G_b^2)[(B_b^2 + G_b^2 + G_b)^2 + B_b^2]^{-1/2}. \qquad (19)$$

D'après (13) B_b est fonction de x, position du piston de court-circuit ; la tension en a doit donc varier en fonction de x ; pour trouver les minima de $|V_1|$, dérivons (19) par rapport à x ; il vient :

$$\frac{|V_1'|}{2} = 2B_bB_b'[(B_b^2 + G_b^2 + G_b)^2 + B_b^2]^{-3/2}(B_b^2 + G_b^2)(2G_b + 1) \qquad (20)$$

d'où la racine $B_b = 0$ et d'après (13) :

$$B = \text{cotg}\, \beta x. \qquad (21)$$

On peut vérifier que cette racine correspond bien à un minimum pour V_1 : divisant haut et bas (19) par $G_b^2 + G$, il vient :

$$|V_1| = 2\frac{B_b^2 + G_b^2}{G_b^2 + G_b}\left[\left(1 + \frac{B_b^2}{G_b^2 + G_b}\right)^2 + \frac{B_b^2}{G_b^2 + G_b}\right]^{-1/2}$$

comme B_b tend vers 0, G restant fixe, nous pouvons poser :

$$\frac{B_b^2}{G_b^2 + G_b} = \varepsilon$$

ε étant un infiniment petit et écrire :

$$|V_1| = 2\left(\frac{G_b}{1 + G_b} + \varepsilon\right)\left[(1 + \varepsilon)^2 + \frac{\varepsilon}{G_b(1 + G_b)}\right]^{-1/2}$$

ε étant essentiellement positif, on voit que lorsqu'il tend vers 0, $|V_1|$ tend vers $2G_b/1 + G_b$ par valeurs *décroissantes*.

Ecrivons alors :

$$|V_{1\,min}| = \frac{2G_b}{G_b + 1}. \tag{22}$$

On trouverait facilement que pour $B_b = \infty$, on a un maximum sur la sonde dont la valeur tirée de (26) est :

$$|V_{1\,max}| = 2. \tag{23}$$

On en déduit :

$$\frac{|V_{1\,max}|}{|V_{1\,min}|} = t = \frac{G_b}{G_b - 1} \tag{24}$$

t étant le taux d'ondes stationnaires dans la ligne et d'après (12) :

$$G = G_b = \frac{t}{1 - t}. \tag{25}$$

Les équations (21) et (25) résolvent entièrement le problème de la mesure de $Y = G + jB$, admittance propre de l'échantillon, puisque les quantités t et x sont aisément accessibles à l'expérience.

Remarque. — Le taux d'ondes stationnaires t peut se déterminer, comme dans la méthode du T. O. S., à partir de la largeur de la courbe à deux fois la valeur du minimum ; le procédé du court-circuit mobile présente par rapport à la méthode classique les avantages suivants :

a) Toutes les mesures se font au voisinage d'un *minimum* du champ d'ondes stationnaires. Il est donc facile de ne pas dépasser les limites de la détection quadratique du cristal de la sonde tout en gardant une grande sensibilité.

b) Toutes les mesures se font à partir des déplacements d'un piston, qui sont faciles à mesurer avec précision, le galvanomètre relié au cristal ne servant que d'indicateur.

c) Un avantage très net par rapport à l'emploi du mesureur d'ondes stationnaires est la fixité de la sonde ; on évite ainsi de nombreux inconvénients tant mécaniques qu'électriques inhérents à la nature même du M. O. S.

Il est certain que le procédé du court-circuit mobile que nous venons

d'exposer ne se substitue pas dans tous les cas au procédé du T. O. S. Il peut être intéressant, suivant l'ordre de grandeur de la constante diélectrique à mesurer (et, par suite, d'après (5) à (9) celui de l'admittance à mesurer), de savoir *a priori* quel procédé il conviendra d'utiliser. Nous avons étudié ce problème et en avons tracé la solution dans un abaque de Smith (fig. 4). Celui-ci est partagé en deux régions par une courbe : si l'admittance présumée de l'échantillon tombe dans l'une ou l'autre, il faut employer l'un ou l'autre procédé. Utilisant cette représentation, nous avons vu que le procédé du court-circuit mobile s'imposait pour l'étude particulière que nous désirions entreprendre : celle des gels de silice.

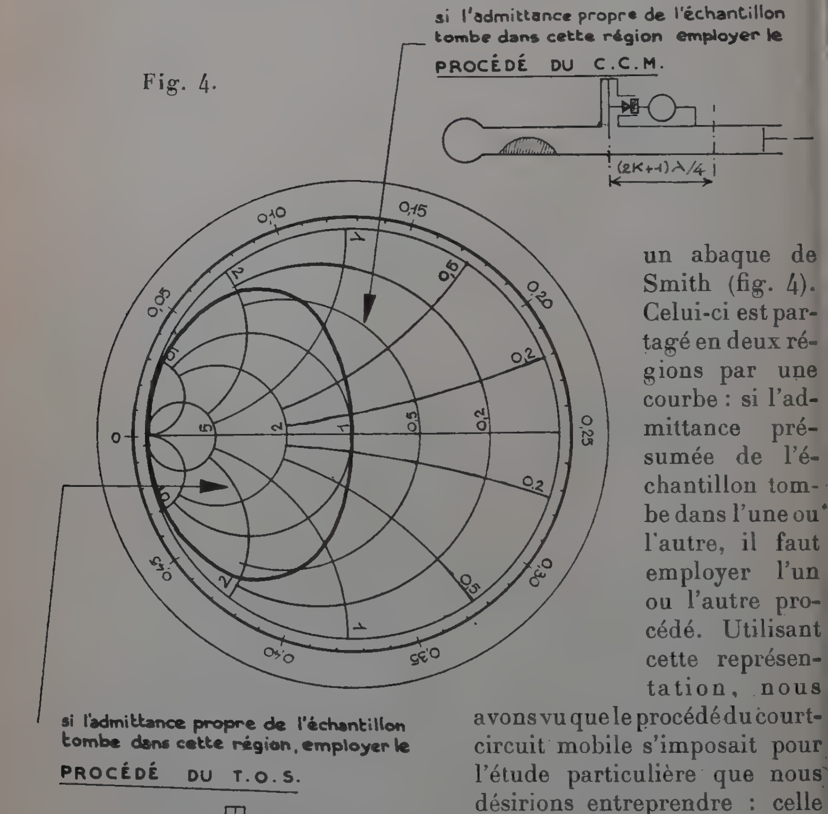


Fig. 4.

Réalisation pratique du montage. — ***Appareil.*** — Nous avons réalisé à 3 000 MHz un montage permettant la mise en œuvre de notre méthode en utilisant exclusivement le procédé du court-circuit mobile. Ce montage est représenté figure 5 ; les différents éléments en ont été étudiés avec soin pour répondre aux exigences de précision requises et ont été décrits en détail par ailleurs (22).

Le porte-échantillon a été conçu spécialement pour permettre l'étude des variations de constante diélectrique en fonction de la température. A cet effet, le tube de mesure est entouré d'une chemise cylindrique en teflon de 0,4 mm d'épaisseur de paroi. Dans l'espace annulaire entre le tube et la chemise, on fait circuler un courant d'air sec, refroidi ou chauffé. Avec ce dispositif, il nous a été possible d'opérer entre — 100° et + 100° C.

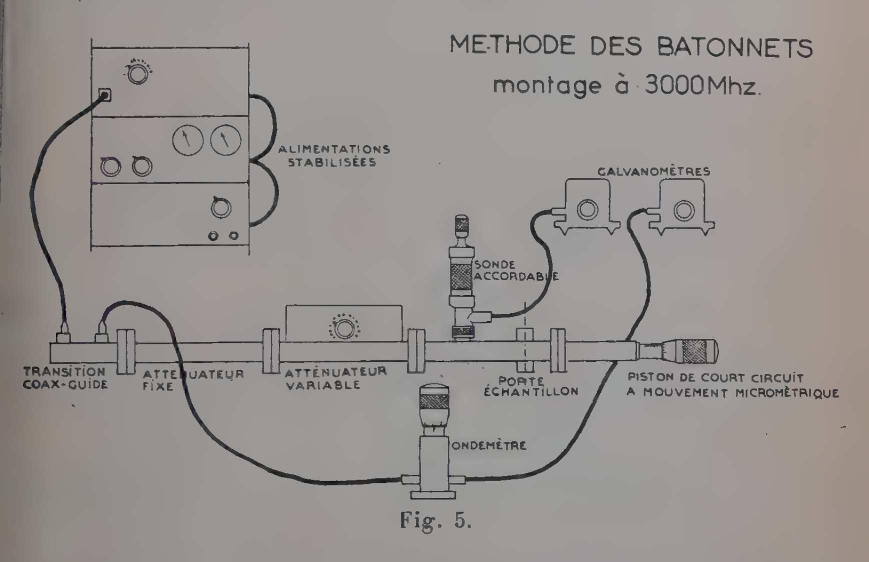


Fig. 5.

Technique des mesures. — La sonde étant fixée, par construction, à $(2k+1)\lambda/4$ de l'échantillon, il est commode d'exprimer la susceptance B de l'échantillon en fonction d'un rapprochement du piston plutôt que de la position absolue de celui-ci par rapport à l'échantillon.

Soit p le rapprochement du piston amenant un minimum sur la sonde lorsque l'on introduit l'échantillon ; on a alors d'après (21) :

$$B = \operatorname{tg} \beta p. \tag{26}$$

Il est, d'autre part, essentiel pour la précision des mesures de déterminer le taux t en analysant le champ d'ondes stationnaires au voisinage d'un minimum. Soit q la largeur de la courbe à deux fois le minimum, on a alors pour $0 < t < 0,707$:

$$t = (1 - \cos \beta q)^{1/2}(3 - \cos \beta q)^{-1/2}. \tag{27}$$

Technique des calculs. — Les formules (26), d'une part, (27) et (25) de l'autre, permettent aisément d'obtenir B et G à partir des quantités p et q fournies par l'expérience.

Le calcul de ε' et ε'' à partir de ces quantités est alors conditionné par la détermination préalable des grandeurs k et S (équations (1) à (9)) dont les expressions sont assez compliquées. Remarquons, toutefois, que pour un guide d'onde donné et une longueur d'onde fixe, les quantités k et S peuvent être calculées une fois pour toutes avec la précision requise et devenir aussi peu encombrantes que de simples constantes. ε' et ε'' sont alors données par :

$$\frac{\varepsilon' - 1}{k} = \frac{S(B^2 + G^2) + \alpha B}{S^2(B^2 + G^2) + 2S\alpha B + \alpha^2} \tag{28}$$

$$\frac{\varepsilon''}{k} = \frac{\alpha G}{S^2(B^2 + G^2) + 2S\alpha B + \alpha^2} \tag{29}$$

$$\alpha = 2\lambda g/a$$

obtenues à partir de (8) et (9) en éliminant u et v. Il est alors possible de construire deux abaques :

$$\varepsilon' = \varphi(B, G)$$
$$\varepsilon'' = \psi(G, B)$$

en prenant respectivement pour paramètres G et B.

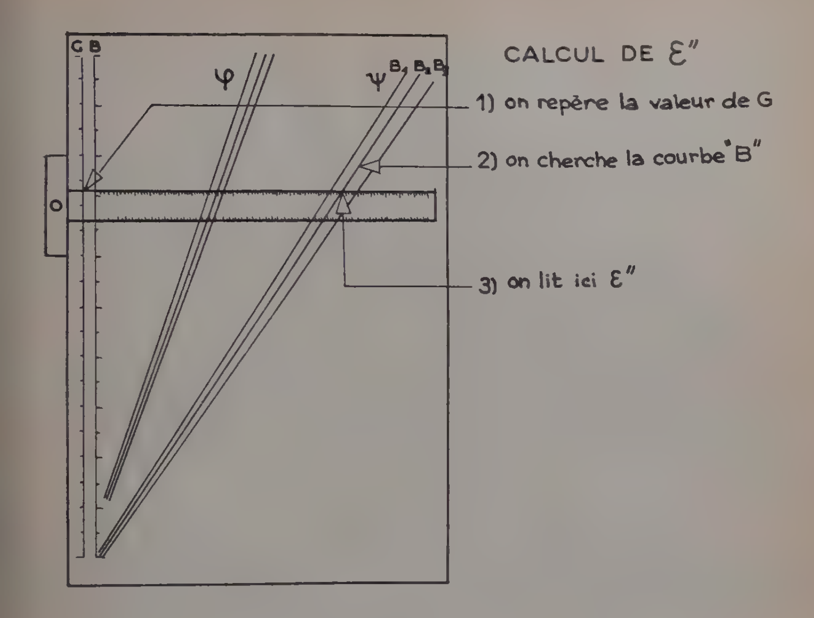
En collaboration avec M. Le Montagner (25) un calculateur a été construit utilisant ces abaques ; une simple lecture permet d'obtenir ε' et ε'' à partir des quantités B et G (fig. 6).

Le calculateur est établi sur une planche à dessin 75×110 ; il permet la détermination de ε' de 1,4 à 5 et de ε'' de 0 à 1,80. La précision de lecture est de un millième.

Validité des approximations. Précision des résultats. — Nous analyserons successivement le cas des erreurs systématiques et celui des erreurs fortuites.

Erreurs systématiques. — Ces erreurs ont trois causes : 1° la validité de la formule de départ reliant la constante diélectrique de l'échantillon à l'admittance de l'obstacle qu'il constitue ; 2° la précision du réglage de la distance axe de la sonde-axe de l'échantillon à la valeur désirée $(2k + 1)\lambda g/4$; 3° pour les diélectriques liquides ou en poudre, l'influence perturbatrice du tube contenant l'échantillon.

Formule de départ. — Nous avons indiqué plus haut que la formule de base servant à l'établissement de la méthode était une approximation : il est certes impossible de considérer, en toute rigueur, un obstacle ayant des dimensions transversales non nulles comme un pur élément shunt ; le schéma équivalent complet comprend, en effet, deux admittances série dont la valeur dépend également de la constante diélectrique complexe ; négligeant ces admittances série pour simplifier les calculs, on pourrait craindre que dans l'étude d'un cycle thermique,



EMPLOI DU CALCULATEUR

G B
C1 C2 C3
φ
ψ
3) on lit ici ε'
o
2) on cherche la courbe "G"
1) on repère la valeur de B

CALCUL DE ε'

Fig. 6.

leur influence ne vienne perturber le phénomène étudié. Toutefois, si $d/a < 0{,}1$ (et nous avons toujours pris soin que cette condition soit remplie), l'erreur maximum commise est, d'après Marcuvitz, de l'ordre de 1 p. 100, ce qui est acceptable dans la majorité des cas.

Soulignons, cependant, une fois de plus, que la méthode que nous proposons n'a nullement pour objet la mesure précise des valeurs absolues des C. D. Si ce problème se posait, il y aurait certainement lieu de considérer le schéma équivalent, complet, mais alors les calculs deviendraient fort longs ; l'emploi des méthodes classiques paraît, dans ce cas, plus indiqué.

Réglage de la distance axe de la sonde-axe de l'échantillon. — Ce réglage mécanique pouvant être entaché d'une certaine erreur, il importe d'analyser l'influence de celle-ci sur la validité des formules conduisant à la détermination de l'admittance de l'échantillon.

Si l diffère un peu de $(2k+1)\lambda g/4$, βl diffère un peu de $3\pi/2$ et l'on peut poser :

$$\beta l = \frac{3\pi}{2} - \varepsilon.$$

En développant cotg $(3\pi/2 - \varepsilon)$, on trouve que, dans ces conditions, cotg βl, au lieu d'être nulle, vaudra ε.

Les équations (14) et (15) au lieu de donner (17) et (18) donneront :

$$B_a = \frac{B_b + (1 - B_b^2 - G_b^2)\varepsilon - B_b\varepsilon^2}{(\varepsilon - B_b)^2 + G_b^2} \tag{30}$$

$$G_a = \frac{G_b(1+\varepsilon^2)}{(\varepsilon - B_b)^2 + G_b^2}. \tag{31}$$

Lorsque l'on a un minimum sur la sonde, on a rigoureusement, si $l = (2k+1)\lambda g/4$, et, très sensiblement, s'il n'en diffère que peu :

$$B_a = 0$$

d'où en négligeant ε^2 et B_b^2 infiniment petits du deuxième ordre :

$$B_b = (1 - G_b^2)\varepsilon \qquad \text{au lieu de zéro} \tag{32}$$

et l'équation (21) devient :

$$B = \text{cotg}\ \beta x + \varepsilon(1 - G_b)^2. \tag{33}$$

De même, en négligeant dans (31) ε^2, B_b^2 et εB_b on trouve :

$$G_a = \frac{1}{G_b} \tag{34}$$

l'équation (34) n'est autre que l'équation (17) dans le cas où l'on a un minimum sur la sonde ($B_b = 0$) ; on doit donc également, au premier ordre près, satisfaire l'équation (25) et écrire indépendamment de ε :

$$G = \frac{t}{1-t}. \tag{35}$$

Les équations (33) et (35) comparées à (21) et (25) montrent donc que :

— l'erreur sur G, conductance de l'échantillon provenant d'une erreur sur l, est négligeable ;

— l'erreur sur B, provenant de la même cause, est de l'ordre de ε et, malheureusement, à cause du facteur $(1 - G_b)^2$ variable avec la constante diélectrique mesurée.

On a donc intérêt à rendre ε aussi faible que possible : pratiquement, il n'est pas illusoire d'obtenir $l = (2k + 1)\lambda g/4$ à 0,03 mm près ; ε est alors de l'ordre de $1,5.10^{-3}$ ce qui est pratiquement négligeable.

Influence du tube contenant l'échantillon. — Afin d'analyser cette influence ou plus précisément, afin de vérifier l'hypothèse simple que dans le plan de l'échantillon l'admittance mesurée est la somme de l'admittance du tube vide et de celle de son contenu, nous avons procédé à une série d'essais systématiques. Nous avons réalisé des bâtonnets de diélectriques divers (Rexol, verre, ébonite) présentant des constantes diélectriques (ε' de 2,2 à 8, ε'' de 0 à 0,3) et pouvant s'introduire à l'intérieur du tube de verre utilisé pour contenir nos échantillons.

L'admittance était mesurée : 1° avec le tube seul soit Y_1 ; 2° avec le bâtonnet seul, soit Y_2 ; 3° avec le bâtonnet dans le tube, soit Y_3. Dans tous les cas, nous avons vérifié que la relation :

$$Y_3 = Y_1 + Y_2$$

était vérifiée avec une approximation correspondant à celle des mesures.

Erreurs fortuites. — Les erreurs fortuites sont dues, comme dans tous les montages, au manque de stabilité des sources en amplitude et fréquence et aux faiblesses mécaniques de l'appareillage. Nous avons pris grand soin d'éliminer, au maximum, ces causes d'erreur ; la fidélité et la reproductibilité des résultats obtenus à plusieurs jours d'intervalle par des expérimentateurs différents nous permettent d'affirmer que ces erreurs fortuites se limitent à 1 p. 100 pour ε' et 4 p. 100 environ pour ε''.

CHAPITRE II

Etude de l'adsorption de l'eau sur les solides par la méthode hertzienne.

Introduction. — L'adsorption physique des gaz, depuis la découverte du phénomène, il y a presque deux siècles, a été essentiellement étudiée par des méthodes que l'on peut qualifier de « thermodynami-

ques » : mesures de pressions d'équilibre, de volumes, de chaleurs d'adsorption. La fécondité de ces méthodes se mesure au fait, qu'aux perfectionnements techniques près, elles sont encore à la base de toutes les études entreprises actuellement.

L'information essentielle fournie par ces méthodes est « l'isotherme d'adsorption », pour un adsorbant et un adsorbé : c'est la courbe $q = f(p/P_0)$, p/P_0 représentant la pression relative d'équilibre et q la quantité d'adsorbé fixée, ramenée à 1 g de l'adsorbant. D'après la forme des isothermes, on a pu classer en cinq catégories les adsorbants connus ; un des types les plus fréquents, celui des isothermes d'eau des gels de silice et d'alumine, est le type IV ou en « S » : la courbe, d'abord concave vers l'axe des pressions, s'infléchit et devient convexe aux fortes pressions relatives.

De nombreuses théories de l'adsorption physique ont été proposées : à partir d'une hypothèse donnée sur l'origine des forces créant l'adsorption, les différents auteurs se sont efforcés de traduire mathématiquement le phénomène en établissant une formule permettant de rendre compte qualitativement et quantitativement de la forme des isothermes. La complexité du mécanisme de l'adsorption est telle que, jusqu'en 1938, aucune des théories proposées n'était applicable à l'ensemble des cinq types d'isothermes. A cette date, Brunauer, Emmett et Teller, reprenant d'une façon ingénieuse la théorie unimoléculaire de Langmuir (21), développèrent une théorie (3) (4) générale qui eut un immense succès. Le grand intérêt de cette théorie réside dans le fait qu'à partir d'une isotherme expérimentale, il est possible de tracer, à l'aide de l'équation dite de B. E. T., une transformée linéaire dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent d'obtenir le volume V_m de gaz nécessaire pour recouvrir la substance étudiée d'une couche mono-moléculaire. A la suite de B. E. T., plusieurs auteurs ont proposé des théories donnant lieu à des transformées linéaires à partir d'une isotherme expérimentale et de très nombreux travaux ont permis de critiquer, de comparer, d'étendre ces diverses théories.

Une façon totalement différente d'aborder le problème de l'adsorption consiste à essayer de déterminer d'autres constantes physiques du gaz adsorbé que son volume ou son poids ; on peut espérer ainsi obtenir des informations plus complètes sur le mécanisme même de l'adsorption. Parmi les méthodes qui ont été ou pourraient être employées, citons la diffraction des rayons X, l'absorption infrarouge, les mesures de susceptibilité magnétique, de résonance paramagnétique électronique, de conductivité calorifique et de constante diélectrique.

Les méthodes diélectriques n'ont été employées que récemment et par un petit nombre d'expérimentateurs (1) (2) (16) (17) (18) (19) (20) (26) (27) (30) (32) ; l'intérêt de ce nouveau procédé d'investigation a été spécialement mis en évidence par R. Freymann (10) (12) (13).

Il convient, toutefois, de remarquer que l'étude diélectrique peut s'effectuer de deux façons :

1° En utilisant des adsorbés non polaires ou en se plaçant très loin de la bande de Debye des adsorbés polaires ; on étudie alors spécialement la partie réelle ε' de la constante diélectrique complexe ($\varepsilon'' \simeq 0$). C'est ainsi qu'ont opéré la quasi-totalité des auteurs cités.

2° En opérant au voisinage de la bande de Debye d'un adsorbé polaire ; on étudie alors spécialement la partie imaginaire ε'' de la constante diélectrique complexe, en cherchant les fréquences et les températures où se produisent les maxima de ε''. A notre connaissance, ce mode d'investigation n'a été employé que par quelques auteurs (18) (19) (30) et exclusivement en ondes kilométriques.

Reprenant des expériences effectuées à Rennes et utilisant notamment notre nouvelle méthode décrite au chapitre premier, nous avons étudié l'eau adsorbée sur gel de silice et d'alumine, au voisinage d'une bande d'absorption, en ondes centimétriques. La technique que nous avons utilisée permet, avec une très bonne précision, la détermination des surfaces pour les adsorbés polaires à partir de l'étude diélectrique ; d'autre part, les résultats expérimentaux obtenus apportent la preuve de l'intérêt de telles recherches pour l'étude du mécanisme de l'adsorption.

Les deux régions de dispersion diélectrique de l'eau adsorbée. — Reprenant un travail de M. et R. Freymann (9) en ondes centimétriques, M. T. Rolland et R. Bernard (30) observaient en ondes kilométriques deux régions de dispersion pour l'eau adsorbée sur gel de silice : à 10 kHz, par exemple, l'une se trouve au voisinage de la température ambiante et l'autre vers — 100° C. Ce résultat fut plus tard confirmé par Tiennot (31) qui a étendu le domaine des mesures jusqu'à 1 MHz. Convenons d'appeler région 1 la région de dispersion à température élevée et région 2 la région de dispersion à basse température ; nous avons représenté figure 7, dans la représentation « spectrale » $\log \nu_c$, $1/T_c$, les résultats obtenus en basse fréquence pour l'eau adsorbée, en faisant figurer par comparaison les résultats obtenus en ondes centimétriques pour l'eau ordinaire par J. B. Hasted (14). Dans cette représentation, on porte en ordonnées le logarithme de la fréquence du maximum Debye et en abscisses l'inverse de sa température absolue.

La courbe correspondant à la région 1 s'infléchit notablement, ce qui semble en contradiction avec la théorie de Debye ; il n'est pas exclu, toutefois, que l'inflexion observée ne soit due à des erreurs expérimentales : l'appareil en verre contenant le condensateur de mesure présentait un très fort espace nuisible et le produit pouvait perdre de l'eau au réchauffement ; les résultats de Rolland-Bernard en fonction de la teneur en eau (30) confirment bien qualitativement cette hypothèse d'un départ d'eau accidentel dans les expériences de Tiennot.

Cette région 1 de dispersion a d'ailleurs été étudiée très récemment et avec beaucoup de soin par Kamiyoshi et Odake (18) mais seulement dans le domaine spectral 250 Hz à 10 kHz ($2,4 < \log_{10} \nu_c < 4$). Dans cette région, ces auteurs trouvent une relation log ν_c, 1/T linéaire et résument leurs résultats par la formule :

$$\nu_c = Ae^{-U/kT+bq}.$$

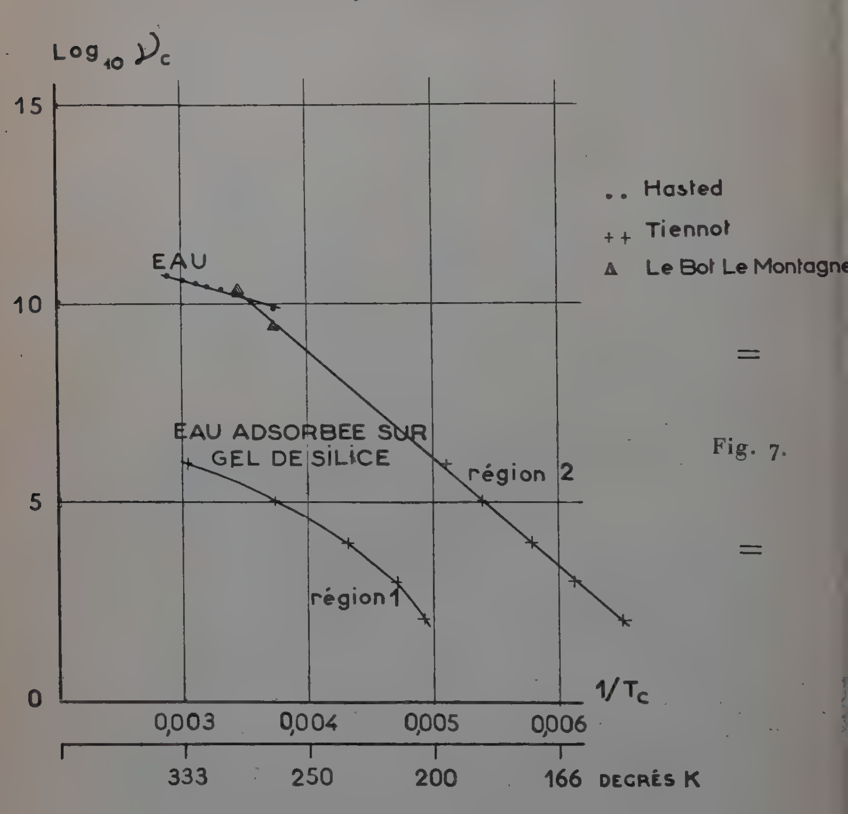


Fig. 7.

A et b sont des constantes,

E est l'énergie d'activation

et q désigne les quantités d'eau adsorbées. Pour le gel étudié, ces auteurs indiquent $A = 3,6 . 10^7$ Hz, $b = 0,78$ p. 100 en poids. E = 8 000 cal/mol.

Kamiyoski et Odake concluent que l'origine de cette région de dispersion est due à l'effet Maxwell-Wagner, c'est-à-dire à l'hétérogénéité de conductivité de l'ensemble formé par le silicagel, l'air interstitiel et le film d'eau adsorbée.

Un travail très récent de Heukelom et Van Reijen semble d'ailleurs

confirmer, avec de nouveaux arguments expérimentaux, l'hypothèse de Kamiyoshi sur l'origine de la dispersion diélectrique dans la région 1.

Par contre, les points de la région 2 (fig. 7) obtenus en ondes kilométriques s'alignent très bien, laissant prévoir l'existence d'une région de dispersion en ondes centimétriques ($9{,}4 < \log_{10} \nu_c < 10{,}4$), au voisinage de la température ambiante.

Nous avons entrepris l'étude systématique de cette région 2 dans le domaine des ondes centimétriques en effectuant deux séries d'expériences : la première, brève, avait pour but de vérifier avec des moyens expérimentaux simples, l'existence, à la température ambiante, de la région de dispersion 2 en ondes centimétriques. Ces mesures ont été effectuées en fonction de la fréquence dans les trois bandes de longueur d'onde : 10 cm, 3 cm, 1,25 cm, sur trois montages différents utilisant la même méthode : celle du guide d'onde court-circuité.

Ce résultat acquis, nous avons entrepris une étude de cette région 2 pour des gels différents en surface et porosité et en fonction de la teneur en eau. La variation de fréquence ne pouvant nous donner commodément un nombre suffisant de points rapprochés, nous avons choisi la variation de température à une longueur d'onde fixe ($\lambda = 10{,}37$ cm), ce qui est en principe équivalent dans la représentation spectrale $\log \nu_c$, $1/T_c$.

Résultats expérimentaux. — ***Localisation de la région 2 en ondes centimétriques.*** — Nous avons d'abord travaillé en fonction de la fréquence : en utilisant 3 klystrons réflex accordés successivement aux extrémités de leurs gammes, nous avons opéré aux six fréquences suivantes :

$\nu = 2\,804$ MHz	$\lambda = 10{,}70$ cm	$\nu = 3\,160$ MHz	$\lambda = 9{,}49$ cm
$\nu = 7\,960$ MHz	$\lambda = 3{,}77$ cm	$\nu = 9\,529$ MHz	$\lambda = 3{,}15$ cm
$\nu = 22\,400$ MHz	$\lambda = 1{,}33$ cm	$\nu = 25\,500$ MHz	$\lambda = 1{,}175$ cm

La méthode de mesure était celle du guide court-circuité, réalisé sur trois montages différents utilisant respectivement comme épaisseurs de cuves : 10,12 mm, 6,18 mm, 2,93 mm, valeurs choisies pour donner une bonne précision de mesure, étant donné l'ordre de grandeur de la constante diélectrique complexe à étudier. Une difficulté expérimentale de cette étude sur des poudres provient du fait de l'emploi indispensable d'une cellule différente pour chaque gamme de fréquences ; pour obtenir des résultats comparables, il fallait s'astreindre à utiliser la même densité apparente de produit dans le remplissage des trois cellules, aucune formule de correction n'étant valable pour les diélectriques absorbants (ε'' non nul). D'autre part, aucune de nos cellules ne permettait l'étude d'un gel de silice en fonction de la teneur en eau. Les seules expériences possibles étaient l'étude du gel en équilibre avec la tension de vapeur régnant dans le laboratoire (70 p. 100 H. R.) et

l'étude du gel partiellement désorbé par dessiccation de 24 heures à l'étuve à 100°-110°.

Nous avons opéré sur un gel de Prolabo appelé « actigel », non chargé de sel de cobalt ; le produit était celui qui avait été employé par Rolland et Bernard, puis Tiennot. Ce gel, finement broyé, était introduit en quantité convenable dans chaque cellule que l'on fermait avec un mica très mince. Les mesures de constante diélectrique étant effectuées, les cuves étaient portées, mica enlevé, pendant 24 heures à 100°-110°, refroidies au dessiccateur, puis rapidement recouvertes du mica et remontées pour une mesure.

Il est évident que de telles conditions expérimentales n'étaient pas très favorables à une étude détaillée de l'adsorption. Nous avons néanmoins obtenu une courbe $\varepsilon'' = f(\nu)$ passant par un maximum très net à la température de + 20° C. Le manque de sources au voisinage de la fréquence du maximum ne nous a pas permis de déterminer rigoureusement celui-ci ; nous l'évaluons à 17 000 MHz pour la température de + 20° C. Pour localiser ce maximum avec une meilleure précision, nous avons cherché alors à l'obtenir en opérant à fréquence fixe, mais en faisant varier la température. Nous avons alors utilisé notre nouvelle méthode à la fréquence de 2 891 MHz ($\lambda = 10{,}37$ cm). Nous avons, en effet, obtenu un maximum très net, type Debye, pour la courbe $\varepsilon'' = f(T)$ à la température de 276° K.

Portant ces deux résultats sur la courbe $\log \nu_c$, $1/T_c$ (fig. 7), nous voyons qu'ils s'alignent avec ceux déjà obtenus en ondes kilométriques pour le même gel à un taux d'hydratation voisin. Notre étude expérimentale ayant ainsi considérablement élargi le champ des investigations antérieures, il est possible de calculer, à partir de la droite obtenue pour la dispersion dans la région 2, les coefficients U et A de la formule :

$$\nu_c = Ae^{-U/RT_c},$$

U représente l'énergie d'activation : c'est l'énergie nécessaire pour faire passer un dipôle d'une position d'équilibre à l'autre, suivant les théories récentes sur les diélectriques (10). On déduit U de la pente de la droite et on trouve ici : $U = 12{,}5$ kcal/mol ; A, ordonnée à l'origine ($1/T_c = 0$) de la droite, est lié à la fréquence propre (10) d'oscillation des dipôles autour de leurs positions d'équilibre en l'absence de champ ; on trouve ici : $A = 10^{19,5}$ environ.

Remarquons, dès maintenant, que les résultats obtenus dans les conditions expérimentales indiquées constituent une moyenne des effets causés par les différents empilements moléculaires d'eau à la surface du gel. Quelle que soit l'origine des dipôles responsables de l'absorption diélectrique, ils sont tous intéressés par le champ et, travaillant sur un gel voisin de la saturation maximum, on mesure un effet correspondant à un temps de relaxation moyen.

La droite relative à l'eau adsorbée, coupe la droite relative à l'eau dans la région des ondes centimétriques. En l'absence d'informations sur la dispersion de l'eau adsorbée dans cette région spectrale, Hasted (14), à la suite d'une remarque de R. Freymann, avait pu suggérer le raccord des courbes relatives à l'eau et à l'eau adsorbée, tout en insistant sur la difficulté d'interprétation des énergies d'activation très différentes. Il est actuellement possible d'écarter cette hypothèse ; la coïncidence des deux régions de dispersion est purement accidentelle.

On peut alors chercher à connaître l'origine de la dispersion diélectrique observée dans la région 2 ; il semble acquis que les phénomènes observés soient du type Debye. On peut toutefois être surpris de la valeur élevée de l'énergie d'activation déduite de notre courbe : U = 12,5 kcal/molécule, comparable à celle de la glace. Kamiyoshi pour la région 1 trouve une énergie de 8 kcal/molécule, indépendante de la teneur en eau, résultat surprenant car la liaison eau-silice (couche monomoléculaire) est certainement différente de la liaison eau-eau (couches suivantes). La complexité de ces résultats et leur manque d'homogénéité montrent que les bases expérimentales ne sont pas encore suffisantes pour l'édification d'une théorie. On voit, cependant, très clairement dans quelle direction les études diélectriques sur l'eau adsorbée doivent être développées : tout d'abord, indiquer avec précision la nature du gel expérimenté (surface totale, porosité, provenance) ; faute de quoi, toute comparaison entre les résultats risque d'être hasardeuse ; ensuite, étudier systématiquement l'influence des quantités d'eau adsorbée en comparant l'isotherme de sorption aux résultats des mesures diélectriques. Un tel programme devrait, évidemment, s'étendre à tout le spectre hertzien ; les résultats que nous allons présenter maintenant se limitent à une seule fréquence, mais ils montrent de façon frappante l'intérêt qu'il y a à développer ce genre d'études.

Etude de l'eau adsorbée dans la région des ondes centimétriques. — Pour cette étude, nous avons utilisé exclusivement notre méthode associée au procédé du court-circuit mobile, décrite au chapitre premier. De premiers essais (24) nous avaient montré, en effet, que cette méthode nous procurait une sensibilité suffisante : des traces d'eau de l'ordre de 1 p. 1 000 introduites dans du dioxanne étant nettement décelables. La fréquence de 2 891 MHz, $\lambda = 10,37$ cm, se prête remarquablement à l'emploi de cette méthode ; en effet, les conditions restrictives pour le diamètre du tube permettent, toutefois, d'utiliser un diamètre intérieur de 5 mm, dimension suffisante pour un bon tassage de la poudre mais qui ne conduit, d'autre part, qu'à l'emploi de 1,5 g environ de gel. Enfin, le dispositif de variation thermique par circulation d'air nous permettait une excursion de température suffisante : dans la plupart

des expériences, il a été inutile de dépasser le domaine — 40° C, + 40° C.

Notre dispositif expérimental a été décrit en détail ailleurs (22) :

Le tube porte-échantillon, fermé par un robinet et un rodage, a été réalisé de façon à permettre les opérations suivantes : d'abord la désorption du gel par chauffage à 100° sous vide de 10^{-4} de mercure. Le tube porte-échantillon est mis alors en contact avec une enceinte où règne une pression de vapeur d'eau connue (obtenue à l'aide d'une

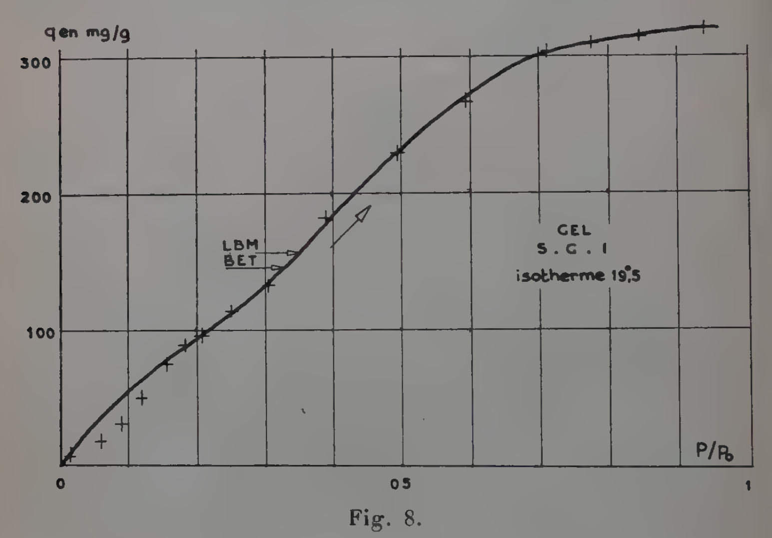


Fig. 8.

solution titrée d'acide sulfurique, maintenue à température constante) ; l'équilibre établi, le tube est pesé (ce qui permet de connaître la quantité d'eau adsorbée) puis l'on procède à une étude diélectrique en fonction de la température. Répétant cette série d'expériences pour des pressions de vapeur d'eau croissantes, il est possible d'obtenir simultanément une isotherme d'eau du gel et une courbe $\varepsilon'' = f(T)$ pour chaque point de l'isotherme.

Nous nous sommes efforcé d'étudier des gels de structures connues et de propriétés bien définies : outre l'Actigel Prolabo utilisé pour nos premières expériences, nous avons étudié trois gels de silice fournis par M. Imelik (Laboratoire de Chimie Générale, Paris) et deux gels d'alumine fournis par M. le Professeur Prettre (Faculté des Sciences de Lyon) ; les résultats obtenus pour ces cinq gels ont fait l'objet de publications où leurs propriétés sont décrites (5) (6) (29) ; nous en avons d'ailleurs rappelé quelques-unes au tableau de la page 27 qui résume nos résultats. Pour nos expériences, tous ces gels ont été pulvérisés et

tamisés, la fraction retenue étant comprise entre les tamis 350 et 900 mailles au pouce carré.

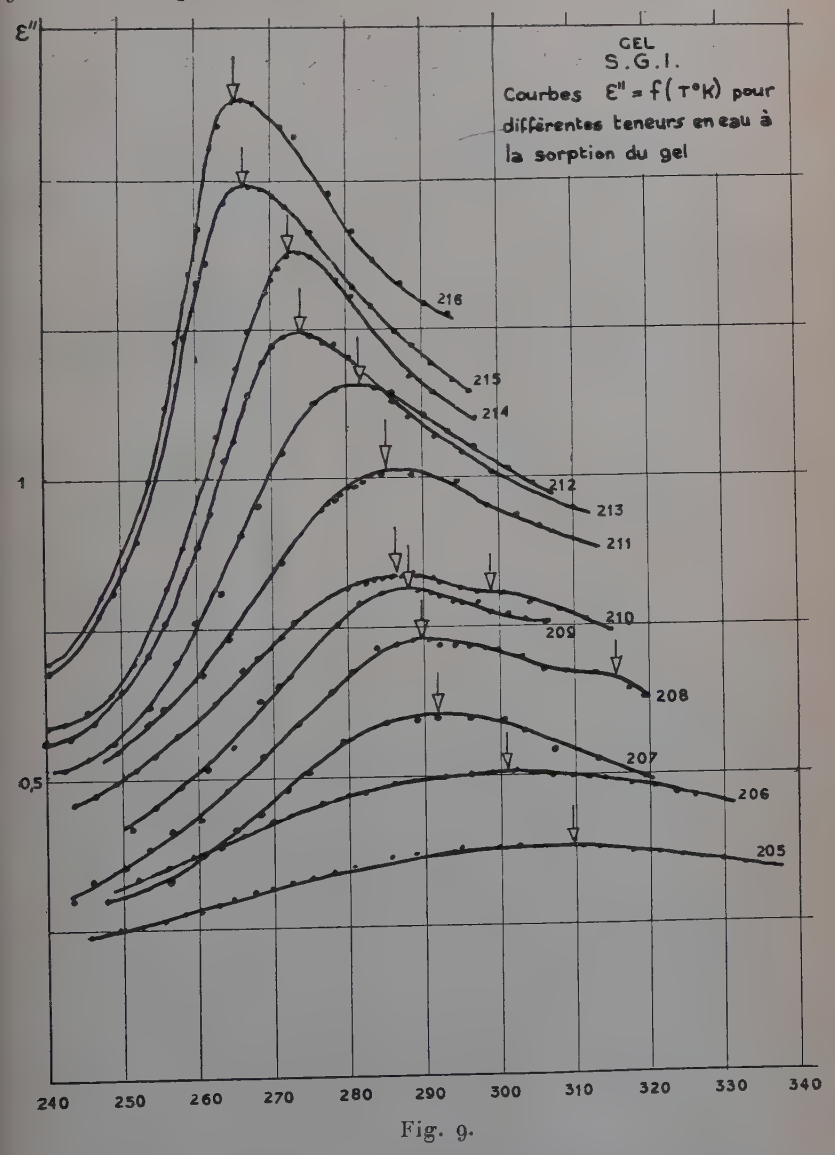
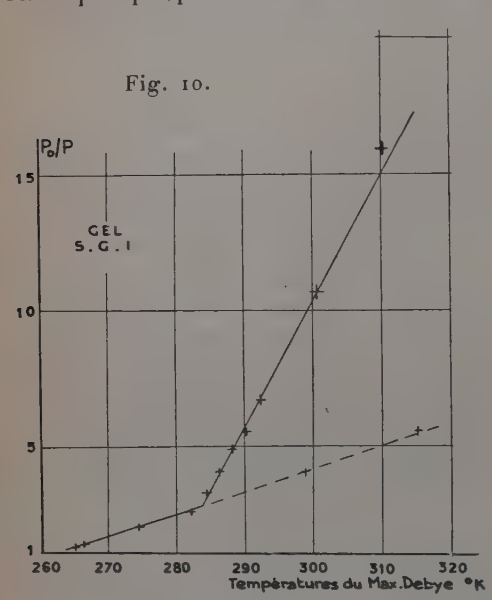


Fig. 9.

Les résultats obtenus sont particulièrement nets avec le gel S. G. I.; les caractéristiques essentielles de ce produit sont : une surface très

élevée (720 m²) et une structure poreuse homogène avec des pores de 10-12 Å.

La figure 8 représente l'isotherme expérimentale pour la température de 19°5 et, la figure 9, les courbes $\varepsilon'' = f(T)$ pour chacun des points de l'isotherme ; on voit sur cette dernière figure que la température du maximum Debye se déplace notablement avec la teneur en eau adsorbée tandis que la valeur du maximum de ε'' augmente (il convient de faire remarquer que, pour la commodité de la représentation, certaines courbes ont été décalées suivant l'axe des ε'' ; il convient donc de n'attacher aucune autre signification aux valeurs portées sur cet axe que celle d'une indication de l'ordre de grandeur de l'absorption diélectrique).



Une représentation particulièrement intéressante de ces résultats consiste à porter la température du maximum Debye en fonction de l'inverse p_0/p des pressions relatives (fig. 10). Les points expérimentaux se logent sur deux portions de droites de pentes nettement différentes. Les théories actuelles concernant l'adsorption ont toutes pour point de départ le fait que les premières quantités de vapeur adsorbées recouvrent la surface de l'échantillon d'une seule couche de molécules ; une fois celle-ci saturée, d'autres quantités de vapeur peuvent encore être adsorbées, réalisant un empilage de couches plus ou moins important. Les théories attribuent logiquement à la première couche une chaleur d'adsorption nettement plus forte que celle des suivantes dont la chaleur d'adsorption est voisine de la chaleur de liquéfaction. Il est séduisant de penser, comme le suggère la discontinuité de pente de la courbe $p_0/p = f(T_c)$, que le phénomène diélectrique puisse indiquer la saturation de la couche monomoléculaire.

L'analyse de B. E. T., effectuée sur le début de l'isotherme 19°5 tracée, permet de déterminer la quantité Q_mT de vapeur d'eau saturant la couche monomoléculaire à la température $T = 19°5$. Le report de cette valeur sur l'isotherme est indiqué (fig. 8) par une flèche repérée B. E. T.

Reportant sur la même courbe la pression p/p_0 correspondant au point anguleux de notre diagramme linéaire (flèche marquée L. B. M.) on voit que la coïncidence est très bonne. confirmant l'hypothèse précédente. Le phénomène diélectrique traduit de façon frappante le phénomène d'adsorption.

Higuti (15), Kurvatov (20). puis McIntosh et coll. (26) (27) avaient obtenu, en mesurant les changements de capacité d'un condensateur, donc de ε', en fonction des quantités adsorbées, des courbes présentant un changement de pente assez net qui pouvait correspondre à la saturation de la couche monomoléculaire. Waldman (32) a confirmé ce résultat en opérant sur un adsorbant non poreux et un adsorbé polaire, mais très loin de sa bande de Debye.

Il est remarquable que nos résultats conduisent à une conclusion identique en travaillant en pleine bande de Debye et utilisant pour variable, non plus les variations de la constante diélectrique ε', mais la température du maximum Debye de ε''. Remarquons que nous nous affranchissons ainsi de toutes les difficultés inhérentes à la variation de densité apparente de l'adsorbant au cours de l'expérience.

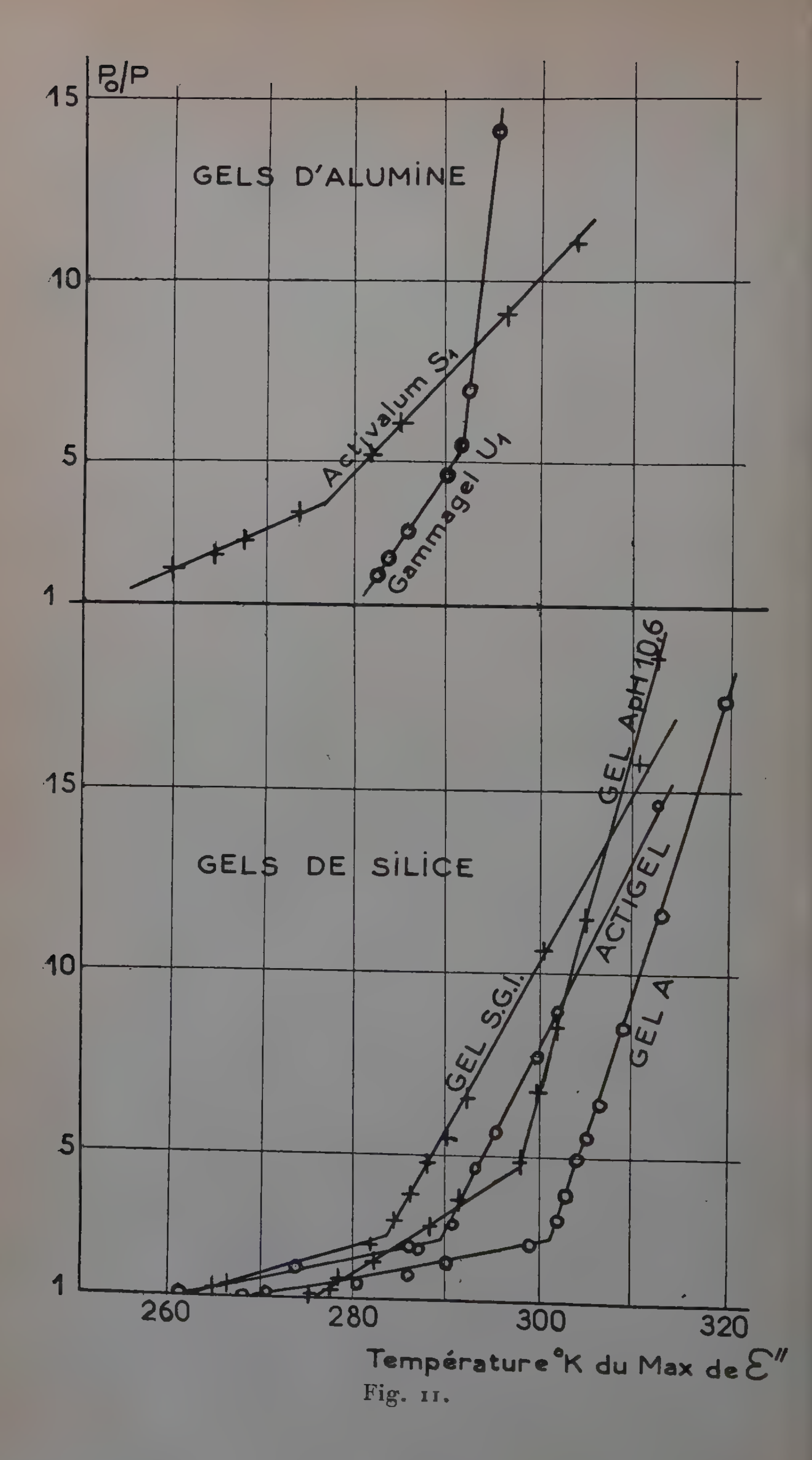
Un effet secondaire qui ne peut être négligé apparaît sur certaines courbes (fig. 9, courbes 208, 209, 210) ; il s'agit d'un deuxième maximum apparaissant pour les teneurs en eau un peu inférieures à la saturation de la couche monomoléculaire. Ce second maximum, de faible amplitude, se rapproche du maximum principal pour disparaître complètement lorsque la teneur en eau dépasse la valeur Q_{mt}.

Reportant sur le diagramme $p_0/p = f(T_c)$ la température de ces maxima secondaires à la même pression d'équilibre que le maximum correspondant, on obtient des points qui s'alignent dans le prolongement de la droite correspondant aux saturations supérieures à Q_{mt}.

Ce résultat constitue une confirmation expérimentale du fait bien connu que la couche monomoléculaire n'est que statistique ; certains points du gel sont encore libres alors que d'autres sont recouverts par une couche de plusieurs molécules d'épaisseur.

Nous avons cherché à étendre ce résultat à des gels de silice de surface et de porosités très différentes ainsi qu'à des gels d'alumine ; nous avons obtenu des résultats comparables pour ces divers produits : les courbes $\varepsilon'' = f(T)$ présentent l'allure des courbes d'absorption Debye avec un maximum pour une température T_c ; lorsque la teneur en eau adsorbée augmente, la température T_c du maximum diminue. La représentation $p_0/p = f(T_c)$ est valable pour tous les gels étudiés et fournit une valeur de Q_{mt} en bon accord avec celle déterminée d'après l'analyse de B. E. T. Le tableau ci-dessous résume ces résultats et la figure 11 donne, pour les gels de silice et d'alumine, l'allure comparée des courbes $p_0/p = f(T_c)$.

L'examen des courbes de la figure 11 et du tableau ci-après indique, en outre, que, pour tous les gels étudiés, la pente de la droite corres-



Po/P
15
10
5
1
GELS D'ALUMINE
Activalum S1
Gammagel U1
GEL ApH 10,6
GELS DE SILICE
GEL S.G.I.
ACTIGEL
GEL A
15
10
5
1
260
280
300
320
Température °K du Max de ε''

Fig. 11.

pondant aux saturations $q < Q_{mT}$ est d'autant plus grande que les pores du gel sont plus gros ; d'autre part, le changement de pente entre les deux droites du diagramme semble d'autant plus élevé que la quantité $E_1 - E_L$ déduite de l'analyse de B. E. T. est grande.

Nom du gel	(Surface m²)		Pores (Å)	Pente		Variation de pente	$E_1 - E_L$ (kcal/mol)
	B. E. T.	Méthode diélectrique		$q < Q_{mT'}$	$q > Q_{mT''}$		
			Gels de silice				
S. G. I.	530	582	10	0,47	0,08	0,39	0,880
Actigel A	490	510	10	0,50	0,054	0,45	0,970
A	249	258	30	0,785	0,06	0,72	1,0
*p*H 10,6	145	153	60	0,94	0,17	0,77	1,66
			Gels d'alumine				
Activalum S_1	271	288	microporeux	0,28	0,12	0,16	1,507
Gammagel U_1	330	335	gros pores	2,25	0,375	1,88	1,99

Remarque. — Les pentes sont arbitrairement exprimées en unités de 1/h par degré K.

La méthode diélectrique que nous indiquons apparaît donc comme un nouveau procédé d'étude de l'adsorption ; nos résultats montrent, en outre, par un moyen tout différent, la valeur de l'analyse de B. E. T. (basée sur des considérations thermodynamiques) dans son application à l'adsorption de l'eau sur gels de silice et d'alumine.

CONCLUSION

Les résultats essentiels de ce travail peuvent ainsi être résumés :

1° Nous avons mis au point une nouvelle méthode de mesure des constantes diélectriques complexes en ondes centimétriques. Il s'agissait moins pour nous de mesurer avec une haute précision la valeur de la constante diélectrique complexe à une température donnée que de déterminer avec une grande sensibilité les variations de cette constante diélectrique en fonction de divers paramètres, en particulier la température. La méthode du « bâtonnet » utilisant pour la mesure des impédances soit le procédé classique du T. O. S., soit le nouveau procédé du court-circuit mobile (que nous avons spécialement développé, à cet effet),

permet les mesures en fonction de la température ; il est, en outre, possible de contrôler en permanence l'atmosphère au-dessus du produit en expérience. En outre, les calculs sont considérablement abrégés par l'emploi de cette méthode.

2° Des travaux précédemment effectués à Rennes avaient montré que l'eau adsorbée sur gel de silice présentait deux régions de dispersion que l'on pouvait localiser en ondes kilométriques : l'une à la température ambiante (région 1), l'autre vers — 100° C (région 2). Utilisant notre nouvelle méthode et celle, classique, du guide court-circuité, nous avons étendu les mesures déjà effectuées sur la région 2 à un domaine de fréquences encore pratiquement inexploré. Nos mesures reportées dans le diagramme log ν_c, $1/T_c$ s'alignent avec celles relatives aux ondes kilométriques, confirmant l'hypothèse d'un temps de relaxation de la forme :

$$\tau = \tau_0 e^{U/RT_c}.$$

Une interprétation plus poussée de nos résultats paraît difficile, dans l'état actuel de la théorie des diélectriques, mais il est probable que l'application ultérieure de celle-ci à l'analyse du mécanisme de l'adsorption de l'eau devra tenir compte de nos résultats expérimentaux : valeur élevée de l'énergie d'activation $U = 13$ kcal/mol, valeur élevée du coefficient A : $10^{19,5}$ environ.

3° Utilisant notre méthode, associée au procédé du court-circuit mobile, avec un appareillage spécialement adapté, nous avons, à la longueur d'onde de 10,37 cm, entrepris systématiquement l'étude de l'influence de la quantité d'eau adsorbée sur les propriétés diélectriques des gels de silice et d'alumine, en travaillant dans la région 2 de dispersion ; celle-ci se présente pour la longueur d'onde choisie, au voisinage de la température ambiante, ce qui rend les variations thermiques très aisées. Quelques chercheurs avaient déjà tenté une étude analogue mais en ondes kilométriques ; toutefois, aucun, à notre connaissance, n'avait abordé le problème comme nous l'avons fait : pour chaque valeur de la pression relative d'équilibre du gel, nous avons tracé une courbe $\varepsilon'' = f(T)$. Ces courbes présentent des maxima bien nets dont on repère la température T_c. Le report de ces températures T_c en fonction de l'inverse des pressions relatives d'équilibre du gel est particulièrement intéressant ; ce diagramme $p/p_0 = f(T_c)$ se compose de deux droites de pentes différentes. Nous avons montré que l'une d'elles correspondait aux saturations $q < Q_{mT}$ et l'autre aux saturations $q > Q_{mT}$, Q_{mT} désignant la quantité d'eau saturant la couche monomoléculaire. Nous avons vérifié pour quatre gels de silice et deux gels d'alumine que cette représentation était générale et conduisait, dans tous les cas, à une valeur de Q_{mT} en bon accord avec celle fournie par l'analyse classique de B. E. T. effectuée sur le début de l'isotherme d'eau.

Nous croyons avoir observé une corrélation entre la pente de la droite pour $q < Q_{mT}$ et la porosité du gel ; enfin, la variation de pente des droites dans le diagramme $p_0/p = f(T_c)$ semble être en relation avec l'énergie $E_1 - E_L$ déduite de l'analyse de B. E. T. D'autres expériences permettraient certainement de préciser ces points.

L'étude diélectrique de l'adsorption, telle que nous l'avons introduite, apparaît donc comme un nouveau et intéressant moyen d'investigation de ce phénomène, dont l'importance est très grande en chimie minérale et biologique. Lorsqu'un développement suffisant de la théorie des diélectriques aura permis de connaître avec certitude la nature des dipôles responsables de l'absorption type Debye, il est probable que l'interprétation de nos expériences permettra de mieux comprendre le mécanisme intime de l'adsorption.

Laboratoire de Physique
de la Faculté des Sciences de Rennes (I.-V.).

BIBLIOGRAPHIE

1. P. Abadie, R. Charbonnière, A. Gidel, P. Girard, A. Guilbot. — Colloque C. N. R. S., n° 53.
2. J. Baruch, W. Low. — *Bull. Res. Council Israël*, 1953, **3**, 31.
3. S. Brunauer, P. M. Emmet, E. Teller. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309.
4. S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1723.
5. Y. Carteret. — Colloque 4e Réunion Chim.-Phys., Paris, 1954.
6. Y. Carteret et B. Imelik. — *Bull. Soc. Chim.*, 1954, **21**, 65.
7. Franck. — « Wave Guide Handbook » R. L. Report Tg 1942, sect. V.
8. M. Freymann. — *C. R. Acad. Sci.* (Fr.), 1951, **233**, 1449.
9. M. Freymann et R. Freymann. — *C. R. Acad. Sci.* (Fr.), 1951, **232**, 1096.
10. M. Freymann et R. Freymann. — *J. Phys. Rad.*, 1953, **14**, 203 ; 1954, **15**, 165.
11. M. Freymann, M. T. Rolland, R. Freymann. — *C. R. Acad. Sci.* (Fr.), 1951, **232**, 2312.
12. R. Freymann. — C. R. 2e réunion Chim.-Phys., Paris, 1952, 279.
13. R. Freymann. — *J. Chim. Phys.* (Fr.), 1953, **50**, C 27.
14. J. B. Hasted. — Communication privée et Comptes Rendus du Colloque C. N. R. S., n° 53.
15. I. Higuti. — *Bull. Inst. Phys. Chem. Research* (Tokyo), 1941, **20**, 489.
16. K. I. Kamiyoshi. — *Sci. Rep. Ritu*, A, 1951, **3**, 513.
17. K. I. Kamiyoshi, T. Odake. — *Sci. Rep. Ritu*, A, 1953, **5**, 271.
18. K. I. Kamiyoshi, T. Odake. — *J. of Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1295.
19. S. Kurosaki. — *J. Chem. Soc.* (Japon), 1952, **73**, 606, cité par Kamiyoshi.
20. L. N. Kurvatov. — *Doklady Akad. Nauk*, 1948, **63**, 557.

21. I. Langmuir. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **40**, 1361.
22. J. Le Bot. — *Thèse Paris*, nov. 1954.
23. J. Le Bot, S. Le Montagner. — *C. R. Acad. Sci.* (Fr.), 1953, **236**, 469.
24. S. Le Montagner, J. Le Bot. — *C. R. Acad. Sci.* (Fr.), 1953, **236**, 593.
25. S. Le Montagner, J. Le Bot, S. Chauvin, R. Haye. — *C. R. Acad. Sci.* (Fr.), 1954, **239**, 1474.
26. R. McIntosh, H. S. Jonhson, N. Hollies, L. McLeod. — *Can. J. of Research*, « B », 1947, **25**, 566.
27. R. McIntosh, E. K. Rideal, Frs et J. A. Snelgrove. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1951, **208**, 292.
28. Marcuvitz. — Wave Guide Handbook M. I. T. Series, vol. **10**, McGraw-Hill, New York, 1951, 266.
29. M. Prettre, B. Imelik, L. Blanchin et M. Petitjean. — *Angewandte Chemie*, 1953, **65**, 549.
30. M. T. Rolland, R. Bernard. — *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **232**, 1098.
31. L. Tiennot. — Diplôme d'Etudes Supér., Rennes, 1952 *(Tirage limité)*.
32. H. Waldman, J. A. Snelgrove, R. McIntosh. — *Can. J. of Chem.* 1953, **31**, 998.

L'EFFET PHOTODIÉLECTRIQUE DANS LE SULFURE ET DANS L'OXYDE DE ZINC

Par JEAN ROUX

INTRODUCTION

Il est connu que les propriétés diélectriques d'une poudre phosphorescente cristalline sont modifiées quand celle-ci est soumise à des radiations ayant une action sur la phosphorescence des cristaux : c'est *l'effet photodiélectrique*. Dans un Mémoire antérieur (68), nous avons rassemblé les principaux faits expérimentaux qui concernent cet effet. Nous y avons souligné la double interprétation qu'on en donne :

α) un certain nombre d'auteurs estiment que l'effet photodiélectrique résulte des *variations des propriétés diélectriques des cristaux ;*

β) d'autres considèrent comme négligeable la contribution apportée à l'effet par ces variations, et pensent que le processus fondamental est *un effet de photoconductibilité* : la modification de la conductivité des cristaux sous l'influence de certaines radiations entraînerait une variation des propriétés diélectriques de la poudre suivant un mécanisme rappelant la dispersion Maxwell-Wagner.

Nous nous proposons de montrer que la première interprétation s'impose dans un certain nombre de cas ; toutefois, il en est d'autres où la seconde doit être retenue ; celle-ci peut d'ailleurs être envisagée de plusieurs manières.

Nous avons étudié plus spécialement l'effet photodiélectrique dans le sulfure de zinc activé par du cuivre, et dans l'oxyde de zinc ; l'effet auquel donne lieu cètte dernière substance est rendu particulièrement complexe par la coexistence, dans des domaines de fréquences qui se recouvrent, de plusieurs mécanismes de nature différente.

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques, soutenue le 28 juin 1955.

NOTATIONS

Les condensateurs photosensibles dont il sera question dans ce Mémoire seront assimilés (dans la mesure du possible) à un condensateur sans pertes, de capacité C_M, shunté par une résistance R_M. Il sera fait usage de constantes diélectriques complexes telles qu'en emploie Debye (20) :

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon' - j\varepsilon'' \qquad \text{avec :} \qquad j = \sqrt{-1}.$$

Le signe $\wedge$ sera réservé aux termes complexes.

D'une manière générale, si on désigne par C_0 la capacité utile d'un condensateur dépourvu de son diélectrique, et si $\hat{Y}$ et $\hat{Z}$ désignent respectivement l'admittance et l'impédance complexes d'un condensateur, on a les relations suivantes :

$$\hat{Y} = 1/\hat{Z} = 1/R + jC\omega = \Sigma + jC\omega$$

$$\varepsilon' = C/C_0 \qquad \varepsilon'' = \Sigma/C_0\omega \qquad \operatorname{tg} \delta = 1/Q = \varepsilon''/\varepsilon'.$$

L'indice inférieur M affectera les quantités qui se rapportent au mélange phosphore-enrobant, tandis que les indices inférieurs Φ et Λ désigneront respectivement le phosphore et l'enrobant (liant). La proportion (en volume) de phosphore dans le mélange sera désignée par p.

Un deuxième indice inférieur, s ou ∞, affectera les quantités mesurées en champ statique ou de fréquence très élevée.

L'indice supérieur « nex » (non excité) sera attribué aux quantités qui se rapportent aux phosphores non excités, c'est-à-dire pour lesquels on a attendu un temps suffisant pour que toute trace de l'excitation antérieure ait disparu.

L'indice supérieur « ex » (excité) correspondra aux valeurs des paramètres relatives aux phosphores soumis à une irradiation excitant la phosphorescence ; en l'absence d'indication contraire, cet indice signifiera que l'excitation a duré assez longtemps pour que la quantité en question ait atteint une valeur stable.

CHAPITRE PREMIER

L'effet photodiélectrique peut-il être attribué à la seule photoconductibilité

Représentation de l'hétérogénéité par le modèle à deux couches.

Considérations sur les travaux antérieurs. α) Arguments en faveur d'une variation des propriétés diélectriques des cristaux (c'est-à-dire de ε'_Φ et de ε''_Φ). Les premiers auteurs, spécialement Gudden et

Pohl (37), interprétaient l'effet photodiélectrique dans ce sens. Toutefois, comme nous l'avons signalé autre part (68), les arguments qu'ils invoquaient ne sauraient être retenus aujourd'hui.

Parmi les auteurs modernes, ce sont Garlick et Gibson qui ont étudié le plus longuement l'effet photodiélectrique dans cette perspective (voir surtout 32). Le premier argument avancé par ces auteurs est le parallélisme, en coordonnées logarithmiques, des courbes de déclin de $C_M - C_M^{nex}$, de $\Sigma_M - \Sigma_M^{nex}$ et de la somme de lumière, tandis que la courbe de brillance s'en écarte notablement. Toutefois, il faut noter que ce parallélisme peut n'être qu'une coïncidence, car la forme des courbes de déclin de $C_M - C_M^{nex}$ et de $\Sigma_M - \Sigma_M^{nex}$ dépend notablement de

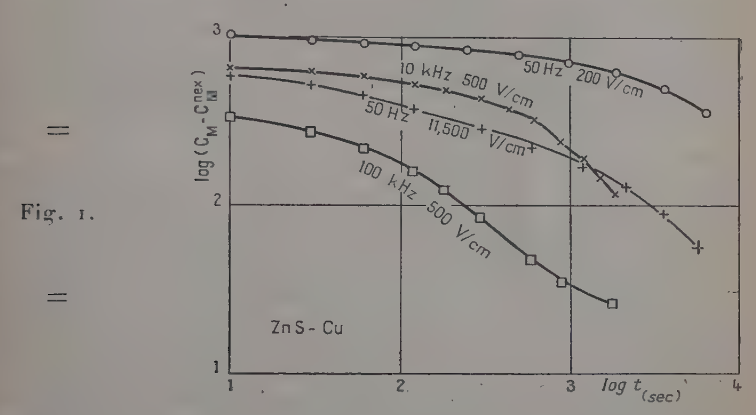


Fig. 1.

la fréquence et de l'intensité du champ appliqué pour la mesure : la figure 1 le montre bien pour $C_M - C_M^{nex}$. Le deuxième argument que donnent ces auteurs est l'existence d'un effet photodiélectrique à la température de l'azote liquide, qui persiste après cessation de l'irradiation excitatrice, et qu'il n'y a pas d'électrons dans la bande de conductibilité. L'existence d'un effet photodiélectrique à une telle température a été observée aussi par Dropkin (24) et par Smith et Turkevitch (72).

Adirovitch (1) a tenté de donner un appui théorique aux idées de Garlick et Gibson, mais n'a pu prévoir qu'une augmentation de deux unités de la constante diélectrique statique de ZnS, ce qui est insuffisant pour expliquer les résultats de Garlick et Gibson.

β) Arguments en faveur d'un effet de photoconduction en milieu hétérogène. — Les radiations qui provoquent l'effet photodiélectrique dans ZnS-Mn sont aussi celles qui provoquent la phosphorescence ; quand on irradie cette substance avec une radiation de 4 358 Å, la fluorescence est seule excitée et l'effet photodiélectrique n'est pas observé. Gisolf (35) signale ce fait comme un argument en faveur de la deuxième interpré-

tation; Pringsheim (61) est, toutefois, d'avis contraire ; en fait, on peut interpréter cette expérience aussi bien dans un sens que dans l'autre. On peut en dire autant des expériences décrites par De Groot dans (22).

Dropkin (24, 25) tente d'expliquer l'effet photodiélectrique par la seule photoconduction en représentant l'hétérogénéité par le modèle à deux couches (nous y reviendrons plus loin). L'argument le plus important est la grande variation, avec l'éclairement du phosphore, de ce qui serait un temps de relaxation dans l'interprétation de Garlick et Gibson, et qui est un produit RC dans celle de Dropkin ; d'après cet auteur, cette dernière interprétation serait plus vraisemblable. Néanmoins, ce point de vue paraît discutable, car la distribution des pièges garnis varie avec l'éclairement du phosphore. A partir d'une autre série d'expériences, Dropkin évalue par extrapolation $R_{M\infty}$ et $C_{M\infty}$, dans le cadre du modèle à deux couches ; $C_{M\infty}$ dépend un peu de l'éclairement, ce qui est contraire aux hypothèses ; en revanche, $R_{M\infty}$ ne varie que de 1 à 3 quand l'éclairement excitateur passe de 40 à 1, ce qui paraît difficile à concilier avec l'équation (1-4) du paragraphe suivant. Enfin, Dropkin a observé deux domaines de dispersion nettement différenciés avec un ZnS-Cu,Co excité, mais l'explication qu'il en donne, si on se réfère à l'équation (1-7), n'est valable qu'en supposant que la conductivité du phosphore excité est à peu près constante pendant quelques dizaines de microsecondes après l'application du champ, puis tombe brusquement à 1/100 000 de cette valeur ; ceci paraît difficile à admettre.

Dans la même perspective, Kallmann, Kramer, et Perlmutter (46) tirent argument du parallélisme entre le comportement diélectrique de certaines poudres soumises à une stimulation infra-rouge pendant le déclin de la phosphorescence, et les variations de leur conductivité en courant continu (45) ; aussi, du fait que le domaine de dispersion de $\hat{\varepsilon}_M$ est moins étalé sous excitation X que sous excitation UV ; mais ces résultats sont aussi compréhensibles dans la perspective (α) si les caractéristiques des complexes polarisables sont assez variées à l'intérieur d'un même cristal. En outre, la valeur minima de Q devrait être indépendante de ω, de même que la forme de la courbe Q (log I).

Toutefois, il est des cas où l'interprétation (β) s'impose : par exemple, celui des expériences de McDonald (52, 53) sur des monocristaux de KBr contenant des centres F ; les valeurs maxima observées pour ε'_M et ε''_M, ainsi que la forme des courbes de dispersion étaient indépendantes de la concentration en centres F. McDonald attribue ce comportement à la présence d'une barrière de potentiel entre la masse du cristal et les électrodes (54).

Signalons en passant, parmi les arguments en faveur de l'interprétation (β), une expérience de Garlick sur un monocristal de ZnS ;

aucun effet photodiélectrique n'était constaté entre 1 et 10 MHz (31); mais l'effet ne pouvait être que faible en raison de la difficulté d'activer de gros cristaux, et a pu échapper aux mesures.

γ) Théorie de Lawson. — Selon cet auteur, un effet de dispersion de $\hat{\varepsilon}_\Phi$ pourrait résulter du temps mis par un électron situé sur un atome d'impureté pour atteindre la bande de conduction, tandis que le processus inverse serait beaucoup plus rapide (79); toutefois, il est facile de voir que les pièges qui interviennent dans la phosphorescence, et dont la profondeur est de l'ordre de 0,5 eV donneraient un effet de dispersion vers 10^{-2} Hz, donc très loin des fréquences où l'effet photodiélectrique est couramment observé.

Le reste de ce chapitre est consacré à mettre en lumière les contradictions entre un certain nombre de résultats expérimentaux, et l'explication de l'effet photodiélectrique par la seule photoconductibilité, quand l'hétérogénéité du diélectrique est représentée par le modèle à deux couches.

Formules générales. — Le modèle à deux couches est le modèle le plus simple de diélectrique hétérogène. Il est constitué par un condensateur plan entre les armatures duquel le diélectrique est divisé en deux couches homogènes parallèles, jouissant de propriétés diélectriques différentes. Avant les travaux dont nous avons parlé dans le paragraphe précédent, ce modèle avait déjà été employé par un certain nombre d'auteurs, afin de montrer que $\hat{\varepsilon}_M$ peut présenter un effet de dispersion avec la fréquence de mesure, même si les deux constituants du mélange ont une constante diélectrique et une conductivité indépendantes de ladite fréquence (4, 48, 58).

Nous faisons les hypothèses suivantes : la couche qui représente l'enrobant a une constante diélectrique ε_Λ indépendante de la fréquence de mesure, et sa capacité est C_Λ ; la conductivité de cette couche, σ_Λ, est négligeable dans le domaine de fréquences exploré; la seconde couche a une constante diélectrique ε'_Φ et une conductivité σ_Φ, toutes deux indépendantes de la fréquence de mesure ; la capacité et la conductance qui, mises en parallèle, équivaudraient à cette couche, sont C_Φ et Σ_Φ. La première couche représente tout ce qui ne varie pas quand on excite la phosphorescence, c'est-à-dire l'enrobant et, peut-être, une petite partie des cristaux ; pour l'instant, nous ne nous prononçons pas sur ce point. La seconde couche représente les parties des cristaux dont les propriétés sont modifiées quand la phosphorescence est excitée ; nous supposons dans ce chapitre que seule la conductivité des cristaux peut varier sous l'effet d'une irradiation, à l'exclusion de la constante diélectrique ε'_Φ.

Il est facile de voir que la capacité et la conductance qui, mises en parallèle, équivalent au condensateur photosensible, pour une pulsation ω, sont égales à :

$$\text{(I-1)} \qquad C_M = C_0\varepsilon'_M = \frac{C_\Lambda[\Sigma_\Phi^2 + C_\Phi(C_\Phi + C_\Lambda)\omega^2]}{\Sigma_\Phi^2 + (C_\Phi + C_\Lambda)^2\omega^2}$$

$$\text{(I-2)} \qquad \Sigma_M = C_0\varepsilon''_M\omega = \frac{\Sigma_\Phi C_\Lambda^2\omega^2}{\Sigma_\Phi^2 + (C_\Phi + C_\Lambda)^2\omega^2}.$$

Ces quantités prennent les valeurs suivantes, dans un champ statique et dans un champ de fréquence très élevée :

$$\text{(I-3)} \qquad C_{Ms} = C_\Lambda \qquad \Sigma_{Ms} = 0$$

$$\text{(I-4)} \qquad C_{M\infty} = \frac{C_\Phi C_\Lambda}{C_\Phi + C_\Lambda} \qquad \Sigma_{M\infty} = \Sigma_\Phi \frac{C_\Lambda^2}{(C_\Phi + C_\Lambda)^2}.$$

Si on pose $\tau' = (C_\Phi + C_\Lambda)/\Sigma_\Phi$, les équations (I-1) et (I-2) peuvent se mettre sous la forme :

$$\text{(I-5)} \qquad \varepsilon'_M = \varepsilon'_{M\infty} + (\varepsilon'_{Ms} - \varepsilon'_{N\infty})/(1 + \omega^2\tau'^2)$$

$$\text{(I-6)} \qquad \varepsilon''_M = (\varepsilon'_{Ms} - \varepsilon'_{M\infty})\omega\tau'/(1 + \omega^2\tau'^2).$$

C'est dire que le modèle à deux couches, avec les hypothèses que nous avons énoncées, prévoit des courbes de dispersion avec la fréquence de mesure, semblables à des courbes de Debye pour un liquide polaire (20). Si ces hypothèses étaient fondées, on ne devrait donc trouver, pour un état déterminé du phosphore, qu'*un seul domaine de dispersion* pour ε'_M et ε''_M, jouissant de toutes les propriétés de la dispersion à la Debye : maximum de ε''_M se produisant à la même pulsation ω_{max} que le point d'inflexion de la courbe représentant les variations de ε'_M en fonction de log ω :

$$\text{(I-7)} \qquad \omega_{ma}\ (C_\Lambda + C_\Phi)/\Sigma_\Phi = 1$$

valeur maxima de ε''_M égale à $(\varepsilon'_{Ms} - \varepsilon'_{M\infty})/2$, symétrie des courbes de dispersion en représentation logarithmique par rapport à la fréquence donnant le maximum de ε''_M, diagramme de Cole et Cole (14) semi-circulaire et centré sur l'axe des ε'_M.

Dispersion de ε'^{ex}_M et de ε''^{ex}_M avec la fréquence de mesure (sous excitation). — Les mesures auxquelles il est fait allusion dans ce paragraphe ont été effectuées aux cours de l'irradiation du phosphore, après

avoir attendu un temps suffisant pour que ε'_M et ε''_M aient atteint une valeur stable (1).

La figure 2 représente les courbes de dispersion obtenues avec un ZnS-Cu enrobé de paraffine (condensateur en forme de peigne) éclairé

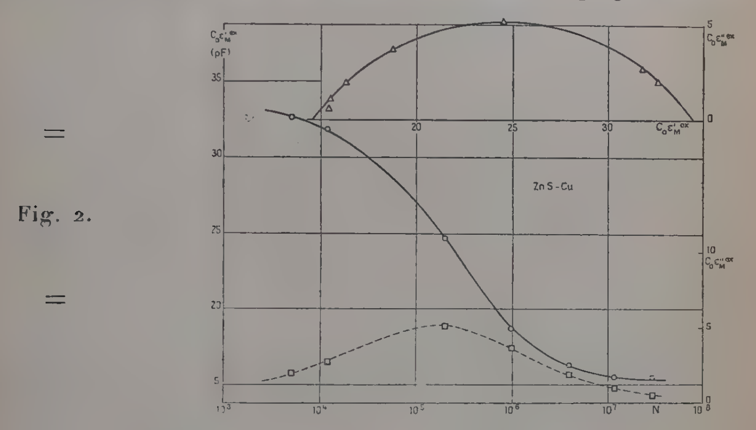


Fig. 2.

en lumière blanche. Le diagramme de Cole et Cole, représenté sur le même graphique, est un *cercle* dont le centre ne se trouve pas sur l'axe des ε'_M. Notons que cet aspect du Cole et Cole n'a rien de surprenant en soi : dans l'article fondamental de ces auteurs (14) figurent plusieurs dia-

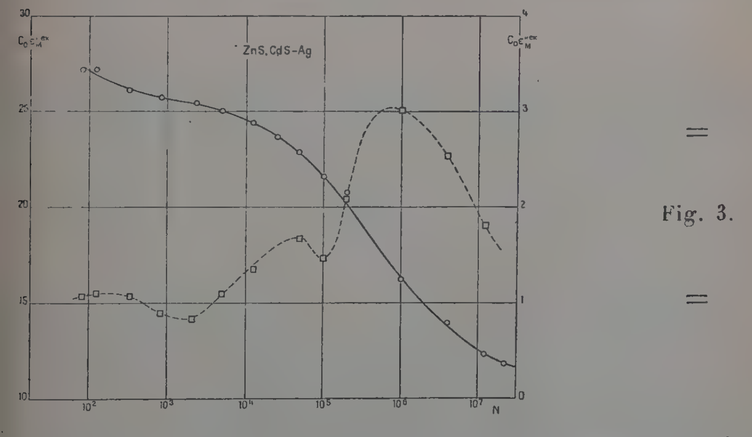


Fig. 3.

grammes de ce type. On explique d'habitude cet aspect par l'existence d'une répartition de temps de relaxation (8) ; dans la perspective adoptée dans ce chapitre, on pourrait supposer que la conductivité des différents

(1) Les expériences décrites dans ce paragraphe ont été faites à l'Institut de Chimie-Physique, en collaboration avec Mme Reinisch, en 1953.

cristaux varie un peu de l'un à l'autre, et que l'on peut parler d'une distribution (par exemple, gaussienne) de conductivités.

Toutefois, une telle explication ne saurait être suffisante dans le cas de *plusieurs domaines de dispersion* distincts, tels que nous les avons observés avec un ZnS,CdS-Ag (enrobé de paraffine, condensateur en forme de peigne, lumière de Wood, rayons infra-rouges arrêtés par un filtre). La figure 3 montre les courbes de dispersion observées ; le diagramme de Cole et Cole est complexe mais, décomposé suivant une technique connue (19), il laisse apparaître trois cercles, inégalement excentrés par rapport à l'axe des ε'_M. Rappelons que Garlick et Gibson ont déjà indiqué qu'il y avait lieu d'attribuer des temps de relaxation distincts à des activateurs donnés, quand ces activateurs se trouvent présents simultanément dans le même matériau de base (33) ; Dropkin a aussi observé deux domaines de dispersion avec un ZnS-Cu,Co (voir premier paragraphe).

L'inégal décentrement des cercles du Cole et Cole décomposé montre que l'hétérogénéité du milieu n'est pas seule responsable de ce décentrement, et qu'il y a lieu de supposer l'existence d'une distribution continue de complexes, dont les propriétés sont groupées autour d'un certain nombre de types, au moins égal au nombre de domaines de dispersion.

Il est important de remarquer que la valeur de $C^{ex}_{M\infty}$ que l'on déduit du diagramme de Cole et Cole représenté sur la figure 2 (14,6 pF) égale exactement $C^{nex}_{M\infty}$; cela se traduit par :

$$\varepsilon'^{ex}_{M\infty} = \varepsilon'^{nex}_{M\infty}. \qquad \text{(I-8)}$$

Importance de l'effet photodiélectrique. Influence de l'éclairement excitateur. — Les hypothèses formulées dans le paragraphe 2 entraînent que C_{Ms} et $C_{M\infty}$ doivent être indépendants de Σ_Φ, donc de l'éclairement excitateur ; de même que la valeur maxima de ε''^{ex}_M. Seule la pulsation ω_{max} qui correspond à ce maximum devrait en dépendre : d'après (1-7), ω_{max} devrait être d'autant plus grand que l'éclairement est plus intense. De même, les courbes de dispersion de ε'_M et de ε''_M en fonction du logarithme de la fréquence de mesure ne devraient pas dépendre de l'éclairement excitateur, à une translation près parallèlement à l'axe des log ω ; et la variation de la conductivité du phosphore pendant l'induction et le déclin de la phosphorescence ne devraient provoquer aucune déformation des courbes de dispersion, mais seulement une translation de celles-ci.

Une autre conséquence est qu'on devrait observer, toujours à cette translation près, les mêmes courbes de dispersion avec tous les phosphores ayant la même constante diélectrique dans l'obscurité, pourvu que l'enrobant soit toujours le même, ainsi que la proportion volumé-

trique de cristaux dans le mélange ; ce devrait être le cas, en particulier, avec tous les ZnS (constante diélectrique voisine de 8 aux fréquences auxquelles nous opérons) si les autres conditions sont remplies.

L'expérience donne des résultats très différents. Par le tracé du Cole et Cole, nous avons pu évaluer approximativement la quantité $(\varepsilon_{MS}^{'ex} - \varepsilon_{M\infty}^{'ex})/\varepsilon_{M\infty}^{'nex}$ pour deux condensateurs, l'un contenant un ZnS-Cu, l'autre un ZnS-Ag ; de la paraffine servait de liant, et la proportion p était voisine de 0,3. Nous avons trouvé 1,96 pour le premier condensateur (excitation par rayons UV), de 0,13 à 0,29 pour le second, suivant l'éclairement excitateur (rayons X). De même, ε'_{MS} variait avec l'éclairement excitateur : les courbes de dispersion se déplacent et se déforment quand l'excitation varie.

Variations de ε'_M pendant le déclin naturel de la phosphorescence. — Quand on représente sur un même graphique les courbes indiquant les variations du déclin relatif de l'augmentation de capacité par rapport à la valeur d'obscurité, c'est-à-dire les variations de $(\varepsilon'_M - \varepsilon_M^{'nex})/(\varepsilon_M^{'ex} - \varepsilon_M^{'nex})$, obtenues avec différentes fréquences de mesure, ces courbes peuvent se recouper (ZnS-Cu ayant été calciné à 900° C), ou bien être séparées (ZnS-Cu calciné à 1 100° C). Or, il est facile de voir, en cherchant le signe de :

$$\text{(I-9)} \qquad \frac{\partial}{\partial\omega}\left[\frac{\varepsilon'_M - \varepsilon_M^{'nex}}{\varepsilon_M^{'ex} - \varepsilon_M^{'nex}}\right]$$

quand les ε'_M sont donnés par l'équation (I-1), et en tenant compte du fait que la conductivité du phosphore décroît de façon monotone pendant le déclin naturel de la phosphorescence, que les hypothèses faites dans ce chapitre ne permettent pas de prévoir le recoupement des courbes dont il vient d'être question.

Variations de ε''_M pendant l'induction et le déclin naturel de la phosphorescence. — Suivant les conditions expérimentales, le comportement de ε''_M peut prendre des aspects plus variés que celui de ε'_M. Nous avons observé pour ε''_M les comportements suivants :

a) le sens de variation de ε''_M peut être le même que celui de ε'_M ;

b) ε''_M peut varier en sens contraire de ε'_M ; la figure 4 montre un exemple de ce comportement pour un CdS-Ag ;

c) on peut enfin observer pendant l'induction une augmentation rapide de ε''_M, le passage de cette quantité par un maximum, puis sa

diminution progressive jusqu'à une valeur stable, supérieure à $\varepsilon''_{M\,nex}$; le processus inverse se produit au cours du déclin : augmentation de ε''_M, passage par un maximum (en général, supérieur à celui qu'on a observé pendant l'induction), puis diminution progressive jusqu'à la valeur d'obscurité, pratiquement nulle.

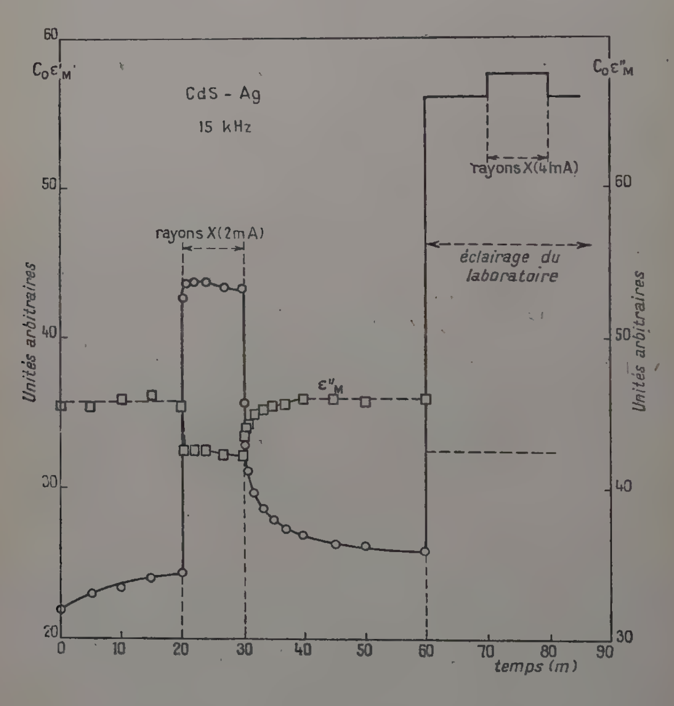


Fig. 4.

Le comportement (*b*) est exceptionnel et n'a été observé qu'avec un seul condensateur ; il est possible que la présence d'une feuille de mica séparant la pâte du liquide conducteur qui servait d'armature ait été déterminante et ait provoqué un effet deux-couches supplémentaire.

La figure 5 représente les variations de ε''_M pendant le déclin de la phosphorescence d'un ZnS-Cu, pour différentes fréquences du champ de mesure ; l'excitation de la phosphorescence s'était faite par rayons X. On remarque que plus la fréquence est élevée, plus le maximum de ε''_M est aigu, et plus la valeur atteinte par cette quantité est grande ;

il semble qu'aux fréquences plus élevées, le maximum de ε''_M ne soit plus perceptible, parce que trop fugace.

La figure 6 montre l'évolution des courbes de dispersion de ε''_M en

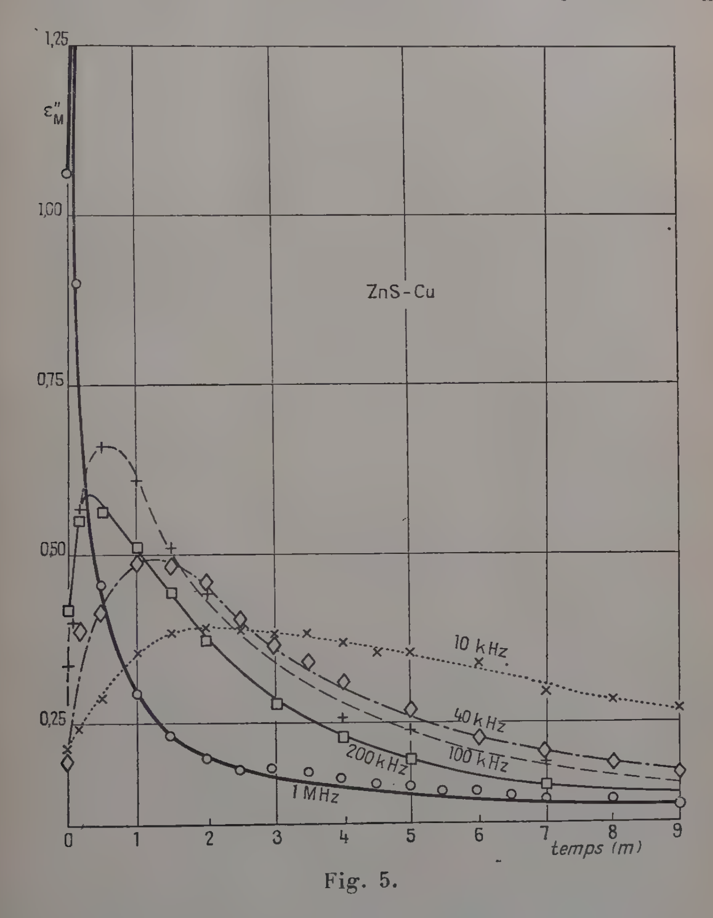


Fig. 5.

fonction de la fréquence de mesure, pendant le déclin de la phosphorescence (l'instant o correspond au moment où l'éclairement excitateur a été coupé). On constate qu'à mesure que s'avance le déclin, la valeur maxima de $\varepsilon''_M(\omega)$ diminue, le maximum se déplace vers les basses fréquences, et la courbe s'étale. Or, nous avons signalé plus haut qu'on ne devrait observer qu'une translation des courbes.

Le maximum de $\varepsilon''_M(t)$ au cours de l'induction et du déclin est à rapprocher :

a) du maximum de tg δ_M observé par Ruamps (69) en faisant varier l'éclairement excitateur ;

b) du minimum de $Q = \cot \delta_M$ observé par Kallmann, Kramer et Perlmutter dans les mêmes circonstances (46).

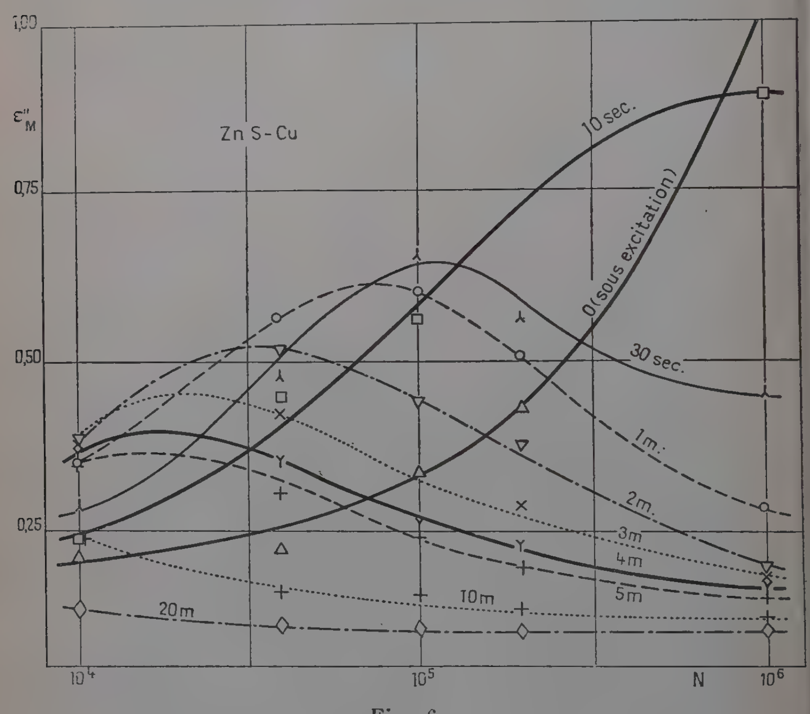


Fig. 6.

Le maximum de $\varepsilon''_M(\omega)$ en cours d'excitation est à rapprocher du maximum de tg δ_M observé par Gisolf (35).

Toutefois, comme ε'_M varie aussi, l'existence d'un maximum pour tg δ_M n'entraîne pas nécessairement celle d'un maximum pour ε''_M.

Etant donné le rôle symétrique joué par Σ_Φ et $1/\omega$ dans les équations (I-1) et (I-2), la valeur du maximum de $\varepsilon''_M(t)$ au cours du déclin de la phosphorescence ne devrait pas dépendre de la fréquence de mesure, en supposant que celle-ci soit suffisamment basse pour en permettre l'observation. Le réseau de courbes de la figure 5 va à l'encontre de ces prévisions.

Diagrammes $\varepsilon''_M = f(\varepsilon'_M)$ pendant l'induction et le déclin naturel de la phosphorescence. — Nous avons vu que les hypothèses formulées au début de ce chapitre entraînent des diagrammes de Cole et Cole semi-circulaires et centrés sur l'axe des abscisses ; comme Σ_Φ joue un rôle symétrique de $1/\omega$, il doit en être de même des diagrammes obtenus en portant sur un graphique les couples $(\varepsilon''_M, \varepsilon'_M)$ provenant d'une pâte donnée au cours de l'induction et du déclin de la phosphorescence, les mesures étant faites à fréquence fixe. Nous désignerons ces derniers diagrammes par *pseudo-Cole et Cole*.

Nous avons tracé les Cole et Cole relatifs à divers instants du déclin de la phosphorescence d'un ZnS-Cu (excitation par rayons X). En dépit du petit nombre de points expérimentaux, nous avons pu constater que ε'_{Ms} diminue à mesure que s'avance le déclin de la phosphorescence, et que le diamètre du cercle diminue, $\varepsilon'_{M\infty}$ restant toujours à peu près égal à $\varepsilon'^{\,nex}_{M\infty}$.

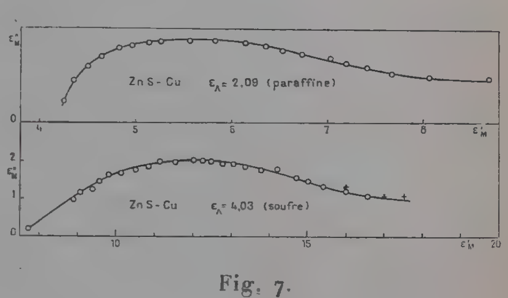


Fig. 7.

D'une façon générale, les pseudo-Cole et Cole ont une forme différente des Cole et Cole ; la figure 7 en reproduit deux, relatifs au même ZnS-Cu, mais avec des enrobants différents. On remarque que si la courbe est à peu près circulaire pour les faibles excitations, il n'en est plus de même quand le phosphore est fortement excité ; l'aspect de ce diagramme semble indiquer que $\varepsilon''^{\,ex}_{M\infty}$ tend vers une valeur limite différente de zéro pour les fortes excitations ; ceci est un argument en faveur de l'intervention de complexes polarisables liés à des électrons piégés.

Influence de l'enrobant. — Nous avons confectionné trois condensateurs avec le même phosphore (ZnS-Cu calciné à 1 100° C), mais avec des enrobants différents : air ($\varepsilon_\Lambda = 1$), paraffine ($\varepsilon_\Lambda = 2,09$), soufre ($\varepsilon_\Lambda = 4,03$). Et nous avons étudié les variations de ε'_M et de ε''_M pendant l'induction et le déclin de la phosphorescence, la fréquence de mesure restant fixe pendant une série de mesures. On voit sur la figure 8 ($N = 10$ kHz) que le maximum de ε''_M pendant le déclin de la phosphorescence se produit toujours à peu près au même instant, quel que soit ε_Λ, contrairement à ce que prévoit l'équation (I-7).

D'une manière générale, ε'_M et ε''_M sont grossièrement multipliés par un facteur égal à ε_Λ. Les pseudo-Cole et Cole ont une forme à peu près indépendante de ε_Λ ; les dimensions de ces diagrammes sont seules fortement affectées.

De la grosse influence de ε_Λ sur ε'_M et sur ε''_M, nous concluons à l'existence effective d'un effet d'hétérogénéité, qui est dû essentiellement à

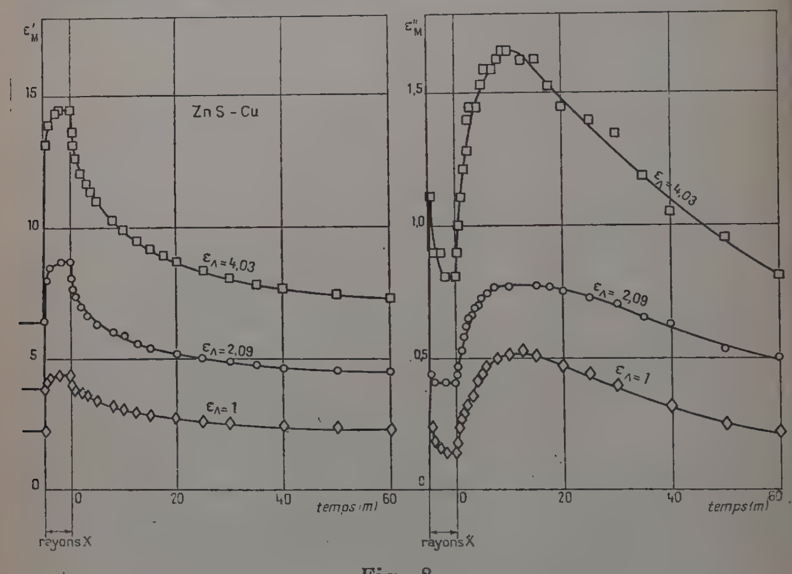


Fig. 8.

l'enrobant ; ceci apporte une réponse à la question que nous avions laissée en suspens un peu plus haut : à supposer que le modèle à deux couches donne une représentation satisfaisante de l'hétérogénéité, C_Λ représenterait essentiellement l'enrobant, et non une éventuelle fraction des cristaux dont les propriétés resteraient immuables.

Remarques sur la conductivité des phosphores. — A partir d'une série de mesures faites avec le même phosphore (ZnS-Cu) et des liants différents, nous avons pu évaluer numériquement les C_Λ, C_Φ et Σ_Φ qui représentaient au mieux le comportement de quelques condensateurs ; nous en avons déduit la conductivité qu'il faudrait attribuer au phosphore sous excitation : $7{,}2 \times 10^{-6}$ mho/cm pour que la fréquence critique soit de 1 MHz. Or, une mesure en courant continu a donné 3×10^{-11} mho/cm (pour la poudre), avec un champ de 200 V/cm, soit

une valeur 200 000 fois plus faible que la précédente. Il paraît difficile d'attribuer une telle différence à la seule forme pulvérulente du conducteur.

Action d'une irradiation infra-rouge. — En opérant à 10 kHz avec un ZnS-Mn, nous avons trouvé qu'une irradiation infra-rouge, intervenant pendant le déclin de la phosphorescence, donnait les résultats

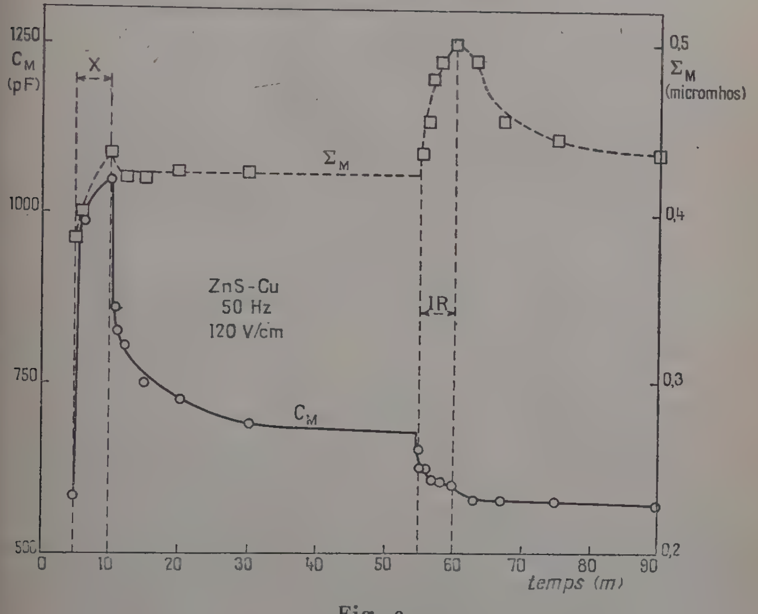


Fig. 9.

suivants : augmentation fugace de C_M et de Σ_M quand la stimulation est produite à la quatrième minute du déclin ; à la onzième minute, une telle irradiation donne lieu à une augmentation beaucoup plus lente de la capacité. Si l'irradiation infra-rouge se superpose à l'éclairement excitateur, il se produit une diminution de C_M et de Σ_M sans augmentation initiale perceptible. Ceci est en accord avec les expériences de Kallmann, Kramer, et Perlmutter, qui avaient travaillé avec un ZnS,CdS-Pb,Cu,Ni et avec un ZnS,CdS-Pb,Cu (46).

La figure 9 rend compte d'une expérience analogue entreprise avec un ZnS-Cu à très lente décroissance. Contrairement à ce qui se passait dans l'expérience précédente, et aux résultats des auteurs précités, l'irradiation infra-rouge, intervenant à la 45e minute du déclin, provoque une augmentation de Σ_M et une diminution de C_M. On note, à la cessa-

tion de l'irradiation IR, une diminution plus rapide de la capacité. Présentés de cette façon, les résultats peuvent être interprétés aussi bien avec les hypothèses faites dans ce chapitre qu'avec une théorie faisant intervenir des complexes polarisables. Mais, en traçant le Cole et Cole relatif à de telles expériences, on s'aperçoit qu'il n'y a pas de relation biunivoque entre C_M et Σ_M/ω bien que ni la fréquence, ni l'intensité du champ de mesure n'aient changé. Les hypothèses de ce chapitre sont encore ici en défaut.

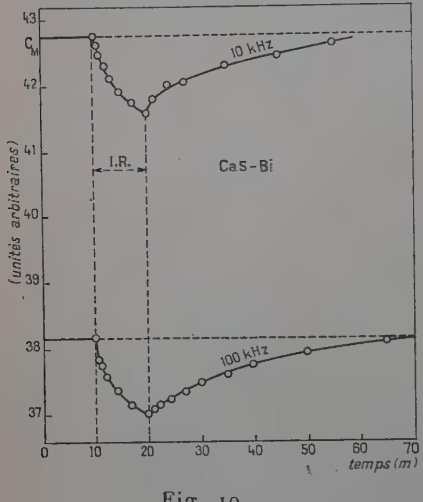


Fig. 10.

La figure 10 montre l'action produite par une irradiation infra-rouge sur un CaS-Bi n'ayant pas subi d'irradiation excitatrice depuis plus d'un an. Tandis qu'apparaît une faible luminescence, C_M diminue, pour reprendre ensuite progressivement sa valeur initiale quand l'éclairement infra-rouge est supprimé. Les hypothèses du paragraphe 2 ne sont pas contredites par la diminution de capacité sous l'action de l'éclairement IR (encore, faudrait-il supposer qu'après plus d'un an, la phosphorescence en est encore au début de son déclin : voir (45)) ; mais elles ne permettent pas de comprendre pourquoi C_M remonte quand on supprime l'irradiation IR. De même, il ne saurait être question d'attribuer l'effet sur C_M à la présence d'une feuille de mica entre la pâte et le liquide conducteur qui tient lieu d'armature : l'effet deux-couches que peut provoquer cette feuille pourrait expliquer une variation de Σ_M dans un sens inhabituel, mais pas celle de C_M.

Les courbes de la figure 10 font penser à celles de Wesch (77). Il est probable que l'origine en est la même : stimulation de la phosphorescence.

Les courbes de la figure 11 représentent l'action de l'infra-rouge sur un ZnO, 5 minutes après cessation de l'éclairement excitateur (rayons X). On observe :

a) une augmentation initiale de C_M, suivie d'une diminution de cette quantité quand la fréquence de mesure est 10 kHz ;

b) seulement une diminution de C_M quand la mesure est faite à 100 ou 1 000 kHz.

Cette différence de comportement, suivant la fréquence de mesure, n'est pas compatible avec les hypothèses faites dans ce chapitre : toute augmentation de la conductivité devrait entraîner une translation vers les fréquences élevées des courbes de dispersion de ε'_M et de ε''_M en fonction de log ω ; il en résulte qu'à une fréquence donnée, et quelle que soit cette fréquence, une augmentation de la conductivité du phosphore devrait provoquer une augmentation de C_M ; dans cette perspective, les comportements (*a*) et (*b*) sont contradictoires.

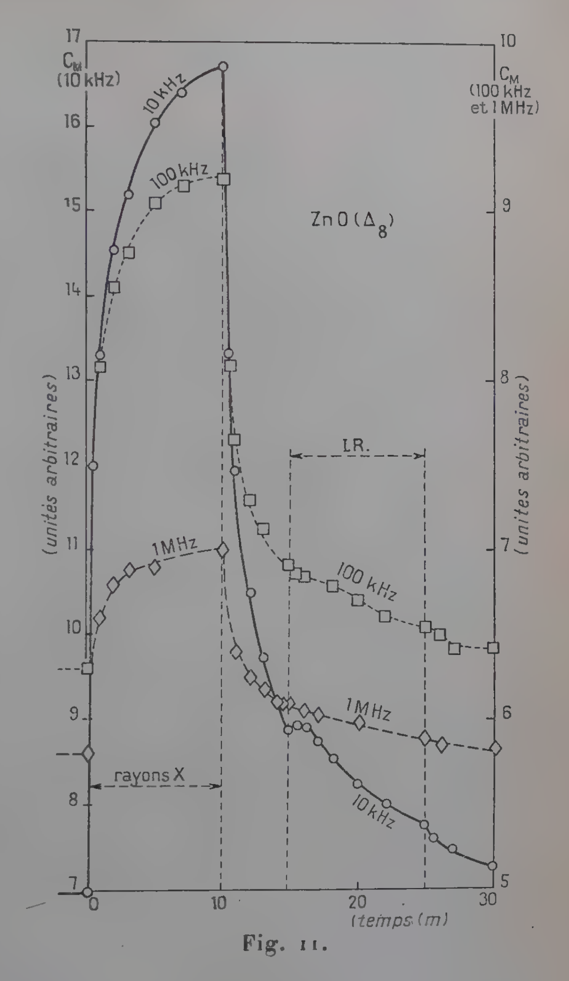


Fig. 11.

Remarque sur une expérience de Garlick et Gibson. — La figure 3 du mémoire (32) de ces auteurs rend compte des variations, pendant la thermoluminescence d'un ZnS, CdS-Cu :

a) de la brillance ;

b) de la différence $\Sigma_M - \Sigma_M^{nex}$ ($\Delta\gamma$) ;

c) de $\varepsilon'_M - \varepsilon'^{nex}_M$ ($\Delta\varepsilon$) ;

d) de la conductivité en courant continu.

Tandis que la température de l'échantillon augmente, on remarque, entre 270 et 330° K, que la conductivité en courant continu diminue, alors que $\varepsilon'_M - \varepsilon'^{nex}_M$ augmente. Pour les mêmes raisons que dans le paragraphe 9, nous voyons dans cette expérience un argument contre les hypothèses de ce chapitre.

Influence de l'intensité du champ électrique. — Elle n'est pas très importante pour des phosphores du type ZnS-Cu aux fréquences supérieures à 1 kHz. Par exemple, nous avons observé que la capacité d'un condensateur garni d'une telle substance, mesurée à la dixième minute du déclin, variait de moins de 4 p. 100 quand l'intensité du champ de mesure passait de 1 à 3,1.

Rappelons les expériences de Herweg (43) qui superposait un champ continu au champ alternatif de mesure : un champ continu de 16 000 V/cm ne donnait pas une variation de C_M supérieure à 30 p. 100.

La faible influence de l'intensité du champ nous interdit d'attribuer l'effet photodiélectrique observé dans ces conditions à une barrière de potentiel située à la périphérie des grains de phosphore : nous rejoignons la conclusion d'un paragraphe précédent. Nous verrons plus loin qu'en d'autres circonstances, l'intensité du champ peut revêtir une importance considérable.

Conclusion. — *On ne peut expliquer les faits suivants, quand on attribue l'effet photodiélectrique à la seule photoconductibilité dans un milieu dont l'hétérogénéité est représentée par le modèle à deux couches :*

a) existence d'un effet photodiélectrique à basse température (32) persistant après cessation de l'excitation ;

b) la conductivité en courant continu et $\varepsilon'_M - \varepsilon'^{nex}_M$ peuvent varier en sens inverse pendant la thermoluminescence (32) ;

c) existence, pour certains phosphores, de plusieurs domaines de dispersion pour ε'_M et ε''_M, en fonction de la fréquence de mesure ;

d) déformation et déplacement du Cole et Cole pendant l'induction et le déclin de la phosphorescence ; de même, sous excitation, quand l'éclairement excitateur varie, ε'_{Ms} et $\varepsilon''_{M\,max}(\omega)$ ne sont pas constants ; le maximum de $\varepsilon''_M(t)$ pendant le déclin de la phosphorescence dépend de la fréquence de mesure ;

e) les pseudo-Cole et Cole ont une forme très différente des Cole et Cole ;

f) la conductivité en courant continu n'est pas de l'ordre de grandeur voulu ;

g) variations de C_M et de Σ_M pendant la stimulation de la phosphorescence par de l'infra-rouge ;

h) $\varepsilon'^{ex}_{Ms} - \varepsilon'^{ex}_M$ dépend éminemment de la nature du phosphore, même si ε^{nex}_Φ, ε_Λ et la proportion volumétrique de phosphore dans l'enrobant sont identiques d'une expérience à l'autre.

Bien que nous soyons en possession d'arguments solides en faveur de l'intervention de complexes polarisables liés aux électrons piégés dans

les conditions expérimentales précitées, nous devons nous assurer que les contradictions relevées dans ce chapitre entre les conséquences des hypothèses qui y sont énoncées et les résultats expérimentaux ne proviennent pas d'une schématisation abusive du milieu hétérogène.

CHAPITRE II

Représentation de l'hétérogénéité.

Essai d'utilisation des relations généralement employées dans l'étude des diélectriques hétérogènes. — Nous avons tenté d'appliquer au système phosphore-enrobant des relations déjà éprouvées par d'autres chercheurs. Malheureusement, à l'exception de la relation de Wagner (76), ces relations n'ont été prévues que dans le cas où la conductivité des constituants du milieu hétérogène est assez faible pour ne pas intervenir. La plupart de ces relations ont déjà été comparées par Guillien (39) ; il semble, d'après les mesures de cet auteur, que ce soit la relation de Wiener (73), avec le nombre de forme calculé par Brüggeman, qui donne les meilleurs résultats. Les mesures de Guillien montrent en outre que la forme des particules a une grande importance. Toutefois, la relation de Böttcher (7) est considérée comme meilleure par d'autres auteurs (74) ; elle a de plus l'avantage d'être valable aux fréquences très élevées (41).

Nous avons confectionné un certain nombre de condensateurs suffisamment bien définis géométriquement pour pouvoir mesurer ε'_M et ε''_M. Ces condensateurs ont été garnis de pâtes constituées par des cristaux de ZnS-Cu n'ayant pas subi d'irradiation excitatrice depuis plus d'un mois, enrobés des substances suivantes : air (pas d'enrobant $\varepsilon_\Lambda = 1$), paraffine ($\varepsilon_\Lambda = 2,09$), soufre ($\varepsilon_\Lambda = 4,03$). La proportion volumétrique de poudre dans le mélange était voisine de 0,3. Aux fréquences employées (de 10 à 1 000 kHz), nous n'avons pas observé de dispersion de ε'_M ; nous avons retenu la moyenne des valeurs les plus sûres. A partir de ε'_M et de ε_Λ, nous avons calculé ε'_Φ, à l'aide des relations que nous voulions éprouver.

Le tableau I donne les résultats des calculs.

En comparant à la valeur communément admise pour la constante diélectrique de ZnS aux fréquences hertziennes (8,3), on constate qu'aucune relation ne s'impose de façon indiscutable, encore que certaines donnent des résultats franchement mauvais, par exemple, la relation de Wagner, employée par plusieurs auteurs dans des cas analogues (38, 65, 66, 75). D'une manière générale, les valeurs obtenues

TABLEAU I

Relation employée pour calculer ε'_Φ		$\varepsilon_\Lambda = 1$	$\varepsilon_\Lambda = 2,09$	$\varepsilon_\Lambda = 4,03$
Auteur	Equation	$p = 0,325$	$p = 0,339$	$p = 0,392$
Wagner (76)	$\varepsilon'_\Phi = [p(\varepsilon'_M + 2\varepsilon_\Lambda) + 2(\varepsilon'_M - \varepsilon_\Lambda)].[p(\varepsilon'_M + 2\varepsilon_\Lambda) - \varepsilon'_M + \varepsilon_\Lambda]^{-1}.\varepsilon_\Lambda$	24,69	14,55	8,52
Lorentz-Lorenz	$\varepsilon'_\Phi = [p\varepsilon_\Lambda(\varepsilon'_M + 2) + 2(\varepsilon'_M - \varepsilon_\Lambda)].[p(\varepsilon'_M + 2) - \varepsilon'_M + \varepsilon_\Lambda]^{-1}$	24,69	43,83	9,84
Lichtenecker (50)	$\varepsilon'_\Phi = \varepsilon'^{1/p}_M . \varepsilon^{1-1/p}_\Lambda$	11,57	13,32	8,77
Brüggeman (11) (particules sphériques)	$\varepsilon'_\Phi = [\varepsilon_\Lambda(1-p) - \varepsilon^{1/3}_\Lambda \varepsilon'^{2/3}_M].[1 - p - \varepsilon^{1/3}_\Lambda \varepsilon'^{-1/3}_M]^{-1}$	11,11	11,96	8,42
Brüggeman (11) (lamelles)	$\varepsilon'_\Phi = (4p)^{-1} \left\{ [(\varepsilon'_M - \varepsilon_\Lambda)(3-p)] + \sqrt{[\ ]^2 - 8p^2\varepsilon'_M\varepsilon_\Lambda} \right\}$	5,30	7,68	4,11
Wiener (73) avec $u = 2\varepsilon'^{1/2}_\Phi \varepsilon^{1/2}_\Lambda$ . . .	$\varepsilon'_\Phi = [p\varepsilon_\Lambda(\varepsilon'_M + u) + u(\varepsilon'_M - \varepsilon_\Lambda)][p(\varepsilon'_M + u) - \varepsilon'_M + \varepsilon_\Lambda]^{-1}$	7,20	9,98	8,30
Wiener	*id.* avec $u = 2\varepsilon'^{1/2}_\Phi \varepsilon^{1/2}_\Lambda [0,5\varepsilon'^{1/3}_\Phi \varepsilon^{-1/3}_\Lambda + 0,5\varepsilon'^{2/3}_\Phi \varepsilon^{-2/3}_\Lambda]^{p/2}$	6,79	9,65	8,26
Fricke (28)	$\varepsilon'_\Phi = \varepsilon_\Lambda[p(\varepsilon'_M + u\varepsilon_\Lambda) + u(\varepsilon'_M - \varepsilon_\Lambda)].[p(\varepsilon'_M + u\varepsilon_\Lambda) - \varepsilon'_M + \varepsilon_\Lambda]^{-1}$	6,79	9,65	8,26
Böttcher (7)	$\varepsilon'_\Phi = \varepsilon'_M[2\varepsilon'_M + \varepsilon_\Lambda(3p - 2)].[\varepsilon_\Lambda + \varepsilon'_M(3p - 1)]^{-1}$	7,99	10,49	8,33

avec l'enrobant soufre sont celles qui se rapprochent le plus de 8,3. Le tableau I montre que les relations de Böttcher, de Wiener (expression simplifiée du nombre de forme), et de Brüggeman (pour particules sphériques) donnent des résultats bons ou acceptables.

Nous avons essayé d'employer ces trois relations en termes complexes avec les hypothèses suivantes : la conductivité du liant est négligeable, et il n'y a pas dispersion de ε_Λ dans le domaine de fréquences exploré ; les cristaux de phosphore ont une constante diélectrique ε'_Φ indépendante de l'éclairement et de la fréquence ; seule la conductivité σ_Φ dépend de l'éclairement, mais est indépendante de la fréquence de mesure. Le calcul a été fait en remplaçant la constante réelle ε'_Φ par :

$$\hat{\varepsilon}_\Phi = \varepsilon'_\Phi - j \cdot 4\pi\sigma_\Phi/\omega. \qquad \text{(II-1)}$$

D'une manière générale, ces relations prévoient :

$$\varepsilon'^{\,ex}_{M\infty} = \varepsilon'^{\,nex}_{M\infty} \quad \text{et} \quad \varepsilon''^{\,ex}_{M\infty} = 0. \qquad \text{(II-2)}$$

La relation de Böttcher prévoit une augmentation indéfinie de ε'_M et de ε''_M quand ω tend vers zéro. De même pour les relations de Wiener (nombre de forme simplifié) et de Fricke. Au contraire, la relation de Brüggeman pour particules sphériques prévoit une dispersion de ε'_M et de ε''_M qui ressemble beaucoup à une dispersion à la Debye, mais les difficultés rencontrées dans le chapitre précédent ne sont pas résolues.

Ainsi, les relations classiquement utilisées dans l'étude des diélectriques pulvérulents ne permettent pas d'expliquer les effets dont il a été question dans le chapitre précédent par la seule photoconductibilité des phosphores.

Il était permis de se demander si le fait de tenir compte du contact entre cristaux, ou entre cristaux et armatures, ne devait pas permettre de rendre compte de ces phénomènes en ne faisant intervenir que la photoconductibilité. En effet, il est certain que dans la plupart des condensateurs utilisés par nous-même ou par d'autres expérimentateurs pour étudier l'effet photodiélectrique, de tels contacts existent ; l'expérience nous a montré que la présence d'un enrobant ne les supprimait pas toujours : par exemple, nous avons trouvé, pour un condensateur en forme de peigne dont le diélectrique était un mélange de ZnO et d'un excès de paraffine, des conductances de l'ordre du micromho en courant continu, quand la phosphorescence des cristaux était excitée. Des condensateurs réalisés sous forte pression (de l'ordre de 100 kg/cm²), ce qui ne pouvait que faciliter ces contacts, donnaient lieu à un effet photodiélectrique un peu plus important que les condensateurs réalisés dans les conditions ordinaires. Ces contacts ne sont donc pas nuisibles à l'effet photodiélectrique. Ils ne lui sont pas non plus nécessaires : des

condensateurs dont la pâte était séparée des armatures par une feuille de mica, ou avec une faible proportion p, avaient des propriétés qualitativement semblables à des condensateurs normaux.

Nous avons introduit le contact entre cristaux ou entre cristaux et armatures par deux modèles : octaédrique et prismatique.

Modèle octaédrique. — Ce modèle a été prévu pour représenter le cas où les cristaux sont en contact par un sommet, entre eux ou avec les armatures. Le diélectrique hétérogène a été traité comme un assemblage de condensateurs élémentaires, tous identiques. Dans chaque élément, le cristal était représenté par un octaèdre ayant un axe de symétrie d'ordre 4, perpendiculaire aux armatures ; ces dernières étaient en contact avec un sommet de l'octaèdre et limitées à la projection du contour apparent de l'octaèdre sur elles-mêmes. Le reste du volume inclus dans le condensateur élémentaire était comblé par le liant. Le calcul a été fait en décomposant ledit condensateur en tranches élémentaires perpendiculaires aux armatures, et chaque tranche a été traitée comme un système à deux couches. Nous avons posé en hypothèse que la constante diélectrique du liant était indépendante de la fréquence dans le domaine exploré et que sa conductivité était négligeable. Nous avons trouvé :

$$\text{(II-1)}\quad \left\{ \begin{aligned} \varepsilon'_M = 2\varepsilon_\Lambda \Big\{ & \frac{1+\nu^2(1-\beta)}{1+\nu^2(1-\beta^2)} + \frac{\beta\nu^2[2\beta-1-\nu^2(1-\beta)^2]}{2[1+\nu^2(1-\beta)^2]^2} \log_e \frac{1+\nu^2}{\beta^2\nu^2} \\ & + \frac{\beta\nu[(\beta^2-1)\nu^2-1]}{[1+\nu^2(1-\beta)^2]^2} \operatorname{Arc\,tg} \frac{1}{\nu} \Big\} \end{aligned} \right.$$

$$\text{(II-2)}\quad \left\{ \begin{aligned} \varepsilon''_M = \frac{2\varepsilon_\Lambda\beta\nu}{1+\nu^2(1-\beta)^2} \Big\{ & -1 + \frac{1+\nu^2(1-\beta^2)}{2[1+\nu^2(1-\beta)^2]} \log_e \frac{1+\nu^2}{\beta^2\nu^2} \\ & + \frac{\nu[(2\beta-1)(1+\nu^2)-\beta^2\nu^2]}{1+\nu^2(1-\beta)^2} \operatorname{Arc\,tg} \frac{1}{\nu} \Big\} \end{aligned} \right.$$

avec :

$$\beta = \frac{\varepsilon_\Lambda}{\varepsilon'_\Phi} \qquad\qquad \nu = \frac{\varepsilon'_\Phi}{4\pi\sigma_\Phi}.$$

Dans le même esprit que précédemment, nous avons étudié la dispersion de ε'_M et de ε''_M quand ε'_Φ est indépendant de la fréquence de mesure et de l'état d'excitation du phosphore, et quand la conductivité électronique σ_Φ ne dépend que de ce dernier. La figure 12 montre les courbes obtenues en fonction de ν. On remarque que les courbes obtenues ressemblent grossièrement à des courbes de Debye : les maxima de ε''_M correspondent aux points d'inflexion des courbes relatives aux ε'_M ; mais les courbes ne sont pas symétriques par rapport à la fréquence critique. Cette dissymétrie se retrouve dans les Cole et Cole, qui sont des ovales

aplatis sur l'axe des ε'_M. On note que la fréquence critique est peu affectée par la valeur de ε_Λ.

On peut voir assez facilement, au moyen d'un calcul numérique, que le rapport (I-9) peut ne pas toujours être négatif, ce qui signifie que le modèle octaédrique peut expliquer par la seule photoconductibilité le recoupement des courbes représentant les variations de ε'_M pendant

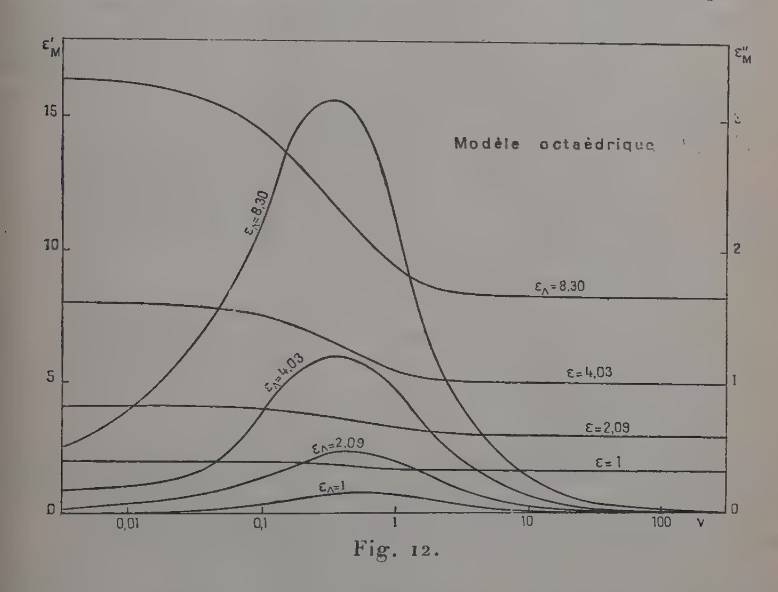


Fig. 12.

le déclin spontané de la phosphorescence, pour différentes fréquences.

Mais en dehors de ce point particulier, les difficultés principales rencontrées dans le chapitre précédent subsistent.

Modèle prismatique. — Le contact entre cristaux et armatures, et surtout entre les cristaux eux-mêmes, ayant peu de chances d'être réalisé par le sommet des polyèdres, nous avons imaginé un modèle dans lequel le contact se fait par une arête. Comme plus haut, nous considérons que le diélectrique hétérogène est constitué par un assemblage de condensateurs identiques. Le prisme qui représente le cristal, dans ces condensateurs élémentaires, est en contact par une face avec une armature, par l'arête opposée avec l'autre armature ; sa section est un triangle rectangle isocèle. En supposant encore que ε_Λ est indépendant de la fréquence, on aboutit aux expressions :

$$\text{(II-3)} \qquad \varepsilon'_M = \frac{\varepsilon_\Lambda}{1 + \nu^2(1-\beta)^2} \left\{ [1 + \nu^2(1-\beta)] \cdot \frac{1}{2} \log_e \frac{1+\nu^2}{\beta^2\nu^2} + \beta\nu \operatorname{Arc\,tg} \frac{1}{\nu} \right\}$$

(II-4) $$\varepsilon''_M = \frac{\varepsilon_\Lambda}{1 + \nu^2(1-\beta)^2}\left\{-\frac{\beta}{2}\log_e \frac{1+\nu^2}{\beta^2\nu^2} + [1 + \nu^2(1-\beta)] \text{ Arc tg } \frac{1}{\nu}\right\}$$

avec :

$$\beta = \varepsilon_\Lambda/\varepsilon'_\Phi \qquad \nu = \varepsilon'_\Phi\omega/4\pi\sigma_\Phi.$$

La figure 13 représente les courbes de dispersion de ε'_M et de ε''_M obtenues en faisant les mêmes hypothèses que précédemment. L'allure des courbes

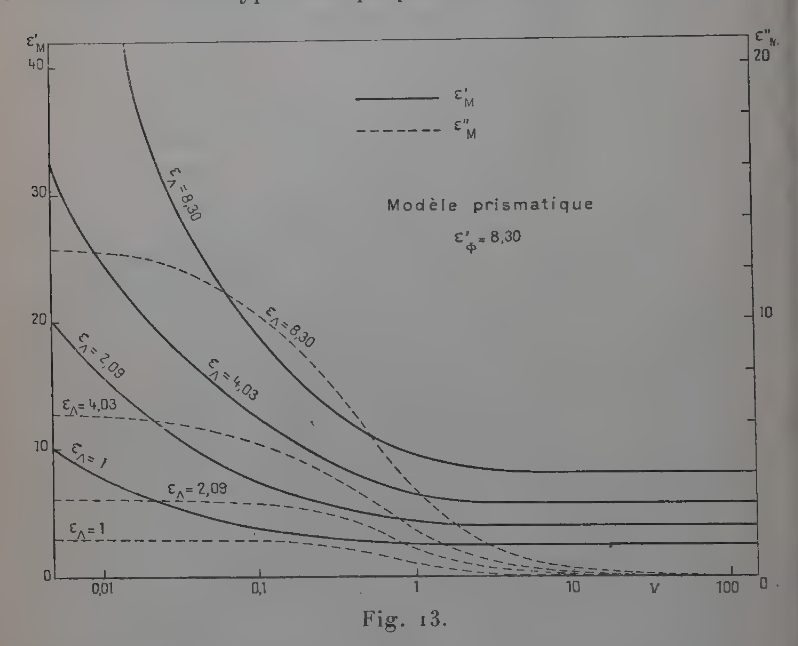


Fig. 13.

est sensiblement différente de ce qu'on obtenait avec le modèle octaédrique, ou avec le modèle à deux couches. En particulier, la capacité tend vers l'infini quand la fréquence de mesure tend vers zéro et il n'est pas prévu de maximum pour ε''_M.

Dans la pratique, les cristaux sont imbriqués les uns dans les autres, et non alignés comme les cellules de notre représentation schématique ; par voie de conséquence, les contacts entre cristaux doivent être assez larges, ainsi que les contacts entre cristaux et armatures, d'autant plus que les cristaux peuvent être un peu écrasés : le condensateur peut alors être conducteur en courant continu (le modèle prismatique prévoit $\sigma_{MS} = 0$). Dans une mesure expérimentale ayant pour objet la vérification des relations établies ici, il y aurait lieu de tenir compte de cette conductibilité en courant continu, et de la retrancher de la conduc-

tibilité mesurée en courant alternatif, pour l'évaluation de ε''_M (13). Malheureusement, il n'est en général pas possible de définir une conductivité proprement dite dans le cas des substances phosphorescentes, car le courant ne dépend pas linéairement de la *ddp* appliquée, et cette dépendance varie au cours du temps. De sorte qu'il n'est pas possible de dire, dans une mesure en courant alternatif, quelle part de la conductance équivalente Σ_M est due au passage direct du courant de cristal à cristal.

Signalons en passant que nous avons observé, avec un ZnS, CdS-Ag excité par des rayons ultra-violets, des courbes semblables à celles de la figure 13, en opérant à fréquence fixe (50 Hz), mais en faisant varier l'intensité du champ appliqué ; étant donné que la conductivité σ_Φ dépend de cette dernière, l'expérience revenait à faire varier ν.

Conclusion. — Dans les pages qui précèdent, nous nous sommes efforcé d'envisager sous tous les angles le rôle que peut jouer la photoconductibilité des phosphores dans l'effet photodiélectrique. Nous avons vu que *la seule photoconductibilité ne peut être rendue responsable d'un grand nombre de phénomènes rencontrés*, en particulier ceux auxquels donne lieu ZnS-Cu aux fréquences supérieures à 1 kHz, que ce soit en faisant intervenir la présence d'une couche isolante entre les cristaux et les armatures (enrobant ou barrière de potentiel) ou en tenant compte du fait que certains cristaux, tout en étant noyés dans l'enrobant, sont cependant en contact entre eux ou avec les armatures. Nous sommes ainsi amené à conclure que *dans certaines circonstances* (par exemple, le cas précité), *l'effet photodiélectrique est dû principalement à une modification des propriétés diélectriques des cristaux de phosphore*. Il est toutefois indéniable, dans d'autres cas, que l'effet photodiélectrique doit être attribué principalement à la photoconductibilité, agissant sur ε'_M et sur ε''_M par suite de l'hétérogénéité du milieu : c'est le cas pour KBr contenant des centres F (52) ; nous en rencontrerons d'autres plus loin ; de même dans l'expérience citée dans le paragraphe précédent, qui illustrait les calculs faits sur le modèle prismatique.

Pour tenir compte de ces diverses possibilités, nous distinguerons, par la suite, trois mécanismes différents dans l'effet photodiélectrique (nous indiquons en même temps leurs caractéristiques principales) :

Effet photodiélectrique de première espèce, qui résulte d'une modification effective des propriétés diélectriques des cristaux phosphorescents, et pas seulement de leur conductivité. Le domaine de fréquences dans lequel on l'observe n'est pas déterminé *a priori* ; les courbes de dispersion de ε'_M et de ε''_M avec la fréquence de mesure ressemblent à des courbes de Debye ; il peut exister plusieurs domaines de dispersion ; les courbes de dispersion se déplacent et se déforment quand l'état

d'excitation du phosphore varie : Cole et Cole circulaires ou décomposables en cercles ; pseudo-Cole et Cole distincts des Cole et Cole ; l'intensité du champ de mesure a peu d'importance ; pas d'effet d'armature (*).

Effet photodiélectrique de deuxième espèce, dans lequel une modification de la conductivité des cristaux entraîne à elle seule une variation de ε'_M et de ε''_M, par suite de la présence d'une couche isolante entre les cristaux et les armatures (barrière de potentiel), ou entre les cristaux eux-mêmes (enrobant). S'observe à une fréquence pas trop élevée (inférieure à 1 kHz). Les courbes de dispersion sont du type Debye, mais le domaine de dispersion est unique ; quand l'état d'excitation du phosphore varie, les courbes se déplacent sans se déformer ; Cole et Cole unique, circulaire ; pseudo-Cole et Cole confondu avec le premier ; l'intensité du champ de mesure a une grande influence sur $\hat{\varepsilon}_M$; si la couche isolante est une barrière de potentiel entre cristaux et armatures, l'influence de l'enrobant est nulle, et on observe un effet d'armature considérable ; anomalie diélectrique aux champs intenses ; si la couche isolante est faite d'enrobant, l'influence de ce dernier est considérable, et on n'observe pas d'effet d'armature.

Effet photodiélectrique de troisième espèce, dû également à la seule variation de σ_Φ ; cette variation provoque celle de ε'_M et de ε''_M par un effet Maxwell-Wagner de forme particulière qui a été analysé dans le paragraphe consacré au modèle prismatique. Comme l'effet de deuxième espèce s'observe à des fréquences pas trop élevées, ε'_M croît indéfiniment quand on abaisse la fréquence de mesure ; courbes de dispersion très différentes de celles de Debye ; influence considérable de l'intensité du champ de mesure

Le plus souvent, la difficulté de la discrimination est accrue par le fait que ces propriétés ne se rencontrent pas à l'état pur ; en particulier, il est très difficile de séparer l'action de l'intensité et l'action de la fréquence du champ, surtout en présence d'une barrière de potentiel. En outre, ces différents effets peuvent coexister. D'après les relations qui ont été établies dans les paragraphes précédents, ε'_{MS} est indépendant de ε'_Φ dans le cas des effets de deuxième et de troisième espèce. Par voie de conséquence, on ne peut observer l'effet de première espèce que s'il se produit à une fréquence nettement supérieure à celles auxquelles se

(*) Nous appelons effet d'armature la modification des propriétés diélectriques apparentes d'une substance provoquée par la seule variation de la distance entre les armatures, toutes les autres conditions expérimentales restant inchangées, y compris l'intensité du champ électrique, et en faisant abstraction de l'effet de bord (44).

manifestent les effets de deuxième et de troisième espèce. Il est évident que le même rapport existe entre les effets de deuxième et de troisième espèce, ce dernier masquant le précédent s'il se manifeste à une fréquence plus élevée. La complication est grande quand ces effets se produisent à des fréquences voisines. Nous en reparlerons dans le chapitre IV.

CHAPITRE III

L'effet photodiélectrique dans l'oxyde de zinc.

Le phosphore ZnO. — On sait que l'oxyde de zinc, sans addition luminogène, peut être considéré comme un phosphore : excité par des rayons UV ou cathodiques, il émet quelques bandes étroites dans le proche UV, et une large bande dans le vert (62). Quand on supprime l'excitation, la luminescence disparaît immédiatement à la température ordinaire ; néanmoins, l'étude de la thermoluminescence met en évidence deux pics qui doivent correspondre à des pièges profonds de 0,3 et 0,4 eV environ (3) ; nous avons signalé en outre (67), pour un échantillon de ZnO, qu'une thermoluminescence pouvait apparaître 1 minute après cessation de l'excitation, ce qui implique l'existence de pièges dont la profondeur excède 0,6 eV. Il semble que la luminescence de ZnO doit être attribuée à des atomes de zinc interstitiels (70) ; toutefois, le mécanisme exact de la luminescence et sa relation avec la photoconductibilité n'est pas encore établi.

Échantillons utilisés. — Nous les désignerons par les notations suivantes :

Δ_1 ou Δ_1 *bis* : oxyde commercial « technique, léger » ;
Δ_2 ou Δ_2 *bis* : oxyde commercial « technique, indifférent » ;
Δ_8 ou Δ_8 *bis* : produit « rigoureusement pur pour analyses » ;
Δ_9 : oxyde commercial « technique léger » d'une autre provenance ;
Δ_1^1 : oxyde Δ_1 *bis* calciné à 1 250° C pendant une heure ;
Δ_2^1 : oxyde Δ_2 *bis* calciné dans les mêmes conditions ;
Δ_9^1 : oxyde Δ_9 calciné dans les mêmes conditions.

Les calcinations ont été effectuées sans addition luminogène ni fondant, par les soins de J. Saddy.

La mention *bis* se rapporte à des substances de même provenance, mais d'un lot différent.

Δ_1, Δ_8, Δ_8 *bis*, Δ_9 sont très faiblement luminescents à la lumière de Wood ;

Δ_2, Δ_2 *bis* le sont bien davantage dans les mêmes conditions ; il en est de même des oxydes calcinés.

Δ_1 donne lieu à un effet d'électroluminescence assez intense (effet Destriau), contrairement à Δ_2 qui n'est pratiquement pas électroluminescent.

Propriétés diélectriques de l'oxyde de zinc « non excité ». — D'après M. et R. Freymann (26, 27), on observe un domaine de dispersion de la constante diélectrique complexe de l'oxyde de zinc en fonc-

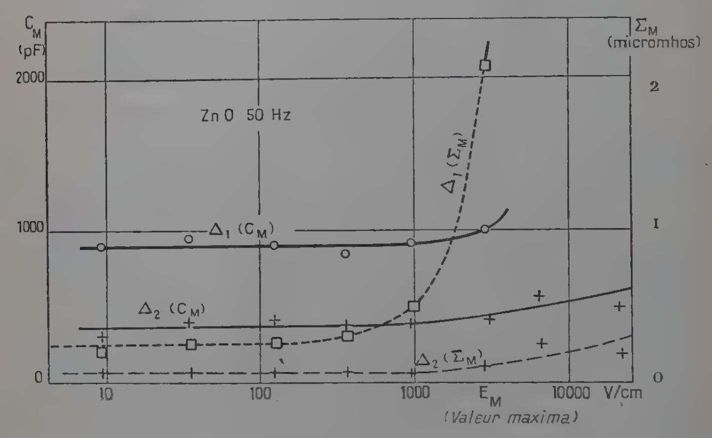


Fig. 14.

tion de la température, dont le centre se situe vers 150° K quand la fréquence de mesure est comprise entre 1 kHz et 1 MHz. Les résultats obtenus dépendent beaucoup des conditions expérimentales et de l'histoire antérieure de l'échantillon. D'une façon générale, ce domaine de dispersion n'apparaît pas pour des échantillons obtenus à basse température et qui n'ont pas été calcinés. Ces auteurs l'attribuent à des ions emprisonnés dans des défauts cristallins, qui seraient justifiables d'une théorie semblable à celle de Breckenridge (9, 10). On est tenté de rapprocher l'apparition du domaine de dispersion de celle d'une plus forte luminescence à la suite de la calcination des échantillons.

Nous avons en général constaté une dispersion de $\widehat{\varepsilon_M^{nex}}$ avec la fréquence, entre 50 Hz et 1 MHz, peut-être parce que l'oxyde n'était pas totalement désexcité ; de toutes façons, cette dispersion était loin d'être aussi importante qu'avec le phosphate excité.

Nous avons comparé, dans des conditions expérimentales aussi proches que possible, l'action de l'intensité du champ électrique sur un

oxyde de zinc *susceptible d'électroluminescence pure* (Δ_1) et sur un autre qui ne l'était pas (Δ_2) ; la fréquence de mesure était de 50 Hz. La figure 14 montre que les ε'_M et ε''_M relatifs au premier oxyde augmentent brusquement pour une certaine valeur du champ, tandis que les propriétés diélectriques du second ne varient pratiquement pas jusqu'à 12 000 V/cm. On observe en outre, pour le premier oxyde, aux fortes intensités du champ, une *anomalie diélectrique* dont on reparlera plus loin.

Le mécanisme de l'électroluminescence que propose D. Curie (16) est en accord avec cette brusque augmentation de la conductance équivalente au moment où s'amorce l'électroluminescence ; on verra en effet plus loin, qu'à 50 Hz, une telle augmentation de la conductance équivalente doit être interprétée comme une augmentation de la conductivité globale du diélectrique hétérogène, probablement par suite de la rupture de barrières de potentiel de contact (les mesures auxquelles D. Curie fait allusion dans le même article avaient été faites à 40 kHz et ressortissaient à un mécanisme différent).

Effet photodiélectrique aux fréquences supérieures à 1 kHz. — D'une manière générale, il est frappant de constater que l'effet photoélectrique dans ZnO, aux fréquences supérieures à 1 kHz, est du même ordre, voire plus important, que dans ZnS, alors que ZnO ne donne lieu qu'à une luminescence beaucoup plus faible, et seulement sous excitation. En revanche, contrairement à ce qui se passe avec ZnS, *les temps d'induction et de déclin de l'effet photodiélectrique ne vont pas toujours de pair ;* ainsi, pour un condensateur garni de poudre Δ_1 enrobée de paraffine, $(\varepsilon'_M - \varepsilon'^{nex}_M)/(\varepsilon'^{ex}_M - \varepsilon'^{nex}_M)$ est égal à 53,5 p. 100 à la cinquième minute de l'induction, à 72,2 p. 100 à la cinquième minute du déclin ; les valeurs correspondantes pour la poudre Δ_2 sont 90,9 p. 100 et 59,4 p. 100.

ε''_M varie toujours parallèlement à ε'_M ; nous n'avons jamais trouvé de maximum de ε''_M au cours du déclin naturel.

Alors que pour les sulfures de zinc, les rayons X et ultra-violets provoquent un effet photodiélectrique d'une importance sensiblement égale, les seconds provoquent dans l'oxyde de zinc un effet beaucoup plus intense que les premiers.

Nous avons vu dans le chapitre premier l'influence d'une irradiation infra-rouge intervenant pendant le déclin de l'effet photodiélectrique. En cours d'irradiation excitatrice, les rayons infra-rouges ont une action inhibitrice considérable, beaucoup plus grande que pour certains sulfures de zinc.

Les *radiations jaunes* d'une lampe à vapeur de sodium ne doivent pas, en vertu de la loi de Stokes, exciter la fluorescence visible, ni la

fluorescence ultra-violette de ZnO ; elles ont néanmoins une action notable sur les propriétés diélectriques de cette substance.

La figure 15 montre l'influence, sur la capacité d'un condensateur garni d'oxyde Δ_8, des radiations jaunes ou ultra-violettes, agissant séparément ou simultanément. Les rayons infra-rouges issus de ces lampes ont été éliminés par des filtres appropriés. On voit que l'action de la lumière jaune est très différente de celle des rayons infra-rouges :

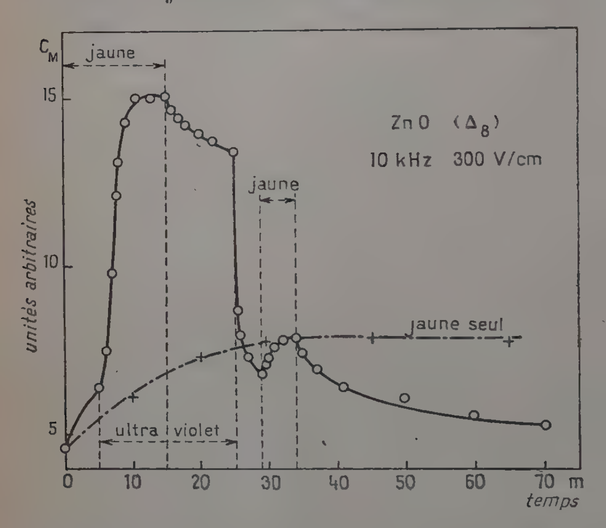


Fig. 15.

elle peut, en agissant seule provoquer l'effet photodiélectrique, et quand elle agit en même temps que les rayons ultra-violets, elle renforce l'action de ceux-ci. Tout semble se passer comme si les radiations jaunes et ultra-violettes agissaient chacune pour leur propre compte, sur des centres différents. Ces expériences mettent en évidence, dans l'oxyde de zinc, l'existence d'un mécanisme étranger à la phosphorescence verte ou ultra-violette ; elles font penser aux conclusions de Mollwo (voir article (30)), qui disjoignent la phosphorescence et la photoconductibilité dans l'oxyde de zinc. Toutefois, on peut toujours faire l'hypothèse d'une phosphorescence infra-rouge.

Nous avons tenté d'étudier *la dispersion avec la fréquence de mesure de* ε'^{ex}_M *et de* ε''^{ex}_M, relatifs à un condensateur-peigne garni de ZnO enrobé de paraffine, l'excitation se faisant au Wood (IR éliminé) [1]. Nous n'avons pas trouvé de dispersion du type Debye, mais seulement une augmentation considérable de ε'^{ex}_M et de ε''^{ex}_M quand la

(1) Mesures faites à l'*Institut de Chimie physique*, en collaboration avec Mme Reinisch, en 1953.

fréquence de mesure était abaissée, point par point, de 4 MHz à 0,8 kHz. En dessous de cette fréquence, les pertes rendaient les mesures trop peu précises pour qu'on pût en tirer une information quantitative : nous avons seulement pu remarquer que les valeurs trouvées pour C_M^{ex} étaient fortement affectées par l'intensité du champ de mesure, ces valeurs étant d'autant plus grandes que l'intensité était plus faible.

Remarques préliminaires sur les expériences à 50 Hz. — L'appareillage utilisé pour ces expériences est décrit dans l'appendice. Le montage a été prévu principalement pour étudier les variations de la charge des armatures en fonction de l'intensité du champ, afin de mettre en évidence la ferroélectricité que nous faisaient supposer les valeurs très élevées trouvées pour $\varepsilon_M'^{ex}$ (67).

Nous avons effectivement obtenu, pour des valeurs suffisantes de l'intensité du champ, des figures semblables à des cycles d'hystérésis. Nous discuterons plus loin du bien-fondé de cette assimilation, et ne parlerons pour l'instant que d'anomalie diélectrique.

Nous avons vu plus haut que cette anomalie apparaissait dans une substance non irradiée, en même temps que l'électroluminescence pure (fig. 14), donc pour une intensité du champ relativement forte (au-delà de 1 500 V/cm). Les oxydes non excités et non susceptibles d'effet Destriau ne donnent pas lieu à cette anomalie pour de telles intensités. Au contraire, des oxydes irradiés par des rayons ultra-violets donnent quelquefois lieu à cette anomalie pour des intensités de quelques volts par centimètre. D'une manière générale, pour un oxyde déterminé, l'anomalie diélectrique apparaît avec un champ d'autant plus faible que l'éclairement excitant la phosphorescence est plus grand. L'anomalie diélectrique ne disparaît pas immédiatement quand cesse l'excitation, mais subit un « déclin », au cours duquel le cycle s'aplatit progressivement. Ceci montre que le phénomène n'a pas pour origine les variations périodiques de l'intensité lumineuse des lampes à vapeur de mercure.

Influence de l'intensité du champ sur C_M^{ex} et sur Σ_M^{ex} (à 50 Hz). — Quand il y a anomalie diélectrique, seules les valeurs instantanées de C_M et de Σ_M ont un sens physique ; dans ce qui suit, nous ferons intervenir les valeurs moyennes de ces quantités au cours du cycle ; nous prendrons pour la capacité celle qui correspond à la droite joignant les extrémités du cycle et, pour la conductance, celle qui correspond à une compensation moyenne (voir l'appendice).

La figure 16 montre que l'on obtient, pour les différents oxydes non calcinés, des courbes de même allure, mais avec des pentes différen-

tes. Le phénomène est étalé dans un intervalle logarithmique de champs plus grand pour les oxydes Δ_1 *bis* et Δ_9, qui sont tous deux des oxydes « légers ». On note pour Δ_8 une très forte variation de Σ_M^{ex}. Le fait important est que cette conductance augmente toujours et que la capa-

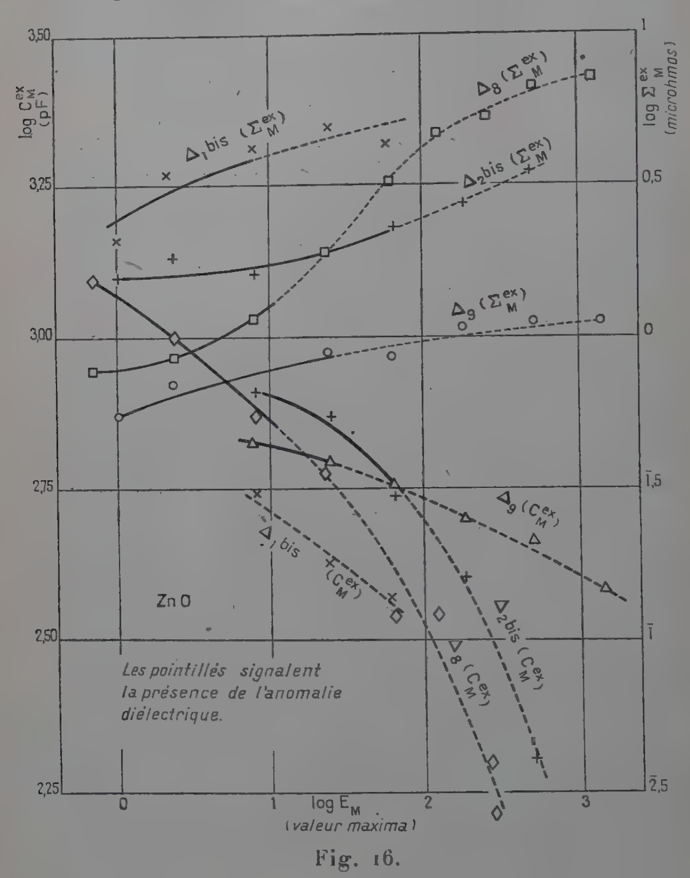


Fig. 16.

cité diminue toujours quand l'intensité du champ augmente. Remarquons en passant que ceci n'est pas interprétable dans une simple théorie de photoconductibilité en milieu hétérogène : le modèle prismatique ne prévoit pas de possibilité de variation en sens inverse de C_M^{ex} et de Σ_M^{ex}/ω ; si les modèles à deux couches et octaédrique peuvent expliquer ce comportement, ce ne peut être que pour une fréquence inférieure à celle qui correspond au centre du domaine de dispersion de $\widehat{\varepsilon_M^{ex}}$ (en fonc-

tion de la fréquence). Or, nous n'avons pas rencontré de maximum de Σ_M^{ex}/ω en étudiant cette dispersion. La figure 16 met en évidence les champs pour lesquels il y a anomalie diélectrique; cette anomalie n'apparaît pas toujours aux mêmes valeurs de l'intensité du champ, quand on passe d'un oxyde à un autre; il ne paraît pas y avoir de relation entre ces différences et le fait que la proportion volumétrique d'oxyde dans la pâte n'est pas rigoureusement la même d'un condensateur à l'autre.

La figure 17 montre les variations de C_M^{ex} et de Σ_M^{ex} avec l'intensité du champ appliqué pour des oxydes calcinés.

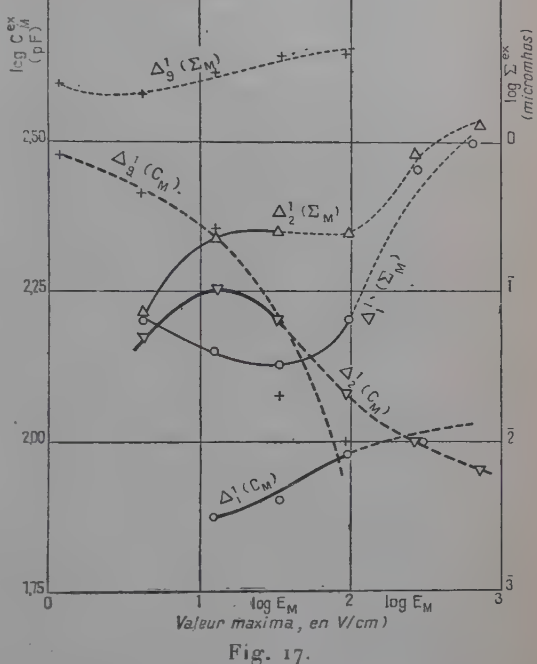


Fig. 17.

L'anomalie diélectrique apparaît à des champs qui varient d'un échantillon à l'autre. Si nous rangeons les oxydes par « seuil d'anomalie » croissant, nous trouvons :

non calcinés : Δ_1 *bis*, Δ_9, Δ_2 *bis*,

calcinés : Δ_9^1, Δ_2^1, Δ_1^1.

La calcination ne produit donc pas de variation systématique du seuil d'anomalie diélectrique.

Au premier abord, les trois groupes de courbes de la figure 17 paraissent très différents. On notera que l'anomalie diélectrique est accompagnée d'une diminution de la capacité et d'une augmentation plus ou moins rapide de la conductance équivalente quand l'intensité du champ augmente. On notera en outre, pour un oxyde déterminé, que le domaine de l'anomalie diélectrique est précédé d'un autre domaine dans lequel se produit, pour une intensité croissante du champ, une augmentatiom préalable de la capacité, accompagnée d'une augmentation de la conductance; la capacité atteint ensuite un palier, tandis que la conductance a tendance à diminuer. Nous pensons

que l'apparente disparité des courbes de la figure 17 s'explique par la présence de *deux phénomènes distincts*, que schématise la figure 18. Suivant l'oxyde considéré, ces processus s'interpénètrent plus ou moins et sont étalés dans un intervalle d'intensités plus ou moins grand. En outre, les conditions expérimentales limitent étroitement la région explorée : pour de faibles *ddp* appliquées, la sensibilité est minime ; quand l'intensité du champ est élevée, les pertes diélectriques sont énormes, et rendent les mesures impossibles. Ainsi, pour Δ_8^1, nous avons dû nous limiter à des champs de 100 V/cm, pour lesquels « tg δ_M^{ex} » atteint déjà la valeur 100.

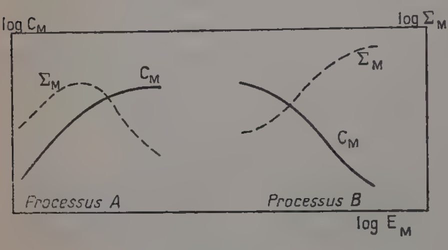


Fig. 18.

Observations en dessous du seuil d'anomalie (à 50 Hz). — L'effet photodiélectrique à 50 Hz est moins important avec les oxydes calcinés qu'avec ceux qui n'ont pas été traités, dans des circonstances expérimentales identiques ; la proportion p n'était toutefois pas la même, car les poudres calcinées « boivent » beaucoup moins d'enrobant. Mais, d'après des essais faits sur l'oxyde Δ_8, cette différence devrait influencer l'effet photodiélectrique en sens inverse.

Au cours de l'induction de l'effet photodiélectrique dans les oxydes non calcinés, on observe en général une augmentation concomitante de la capacité et de la conductance équivalant au condensateur ; pourtant, nous avons observé un cas où la conductance passait par un maximum, pour diminuer ensuite. Le déclin était trop rapide pour permettre l'observation du même phénomène.

D'une manière générale, le déclin de l'effet photodiélectrique auquel les poudres non calcinées donnent lieu à 50 Hz est plus rapide que l'induction. Et dans des conditions d'excitation identiques, le déclin à 50 Hz est plus rapide qu'aux fréquences supérieures à 1 kHz. On a vu qu'il en va différemment avec les ZnS. Cela suggère que *l'effet photodiélectrique auquel donne lieu* ZnO *à 50 Hz est de nature différente de celui qu'on observe aux fréquences hertziennes.*

Notons enfin qu'à fréquence égale, le déclin est sensiblement plus lent avec les oxydes calcinés.

Discussion des résultats précédents. — Nous avons pu établir que les ZnS donnent lieu à un effet photodiélectrique de première espèce bien caractérisé aux fréquences hertziennes ; le cas de ZnO est plus complexe, car on passe sans transition d'un effet de première espèce à

un autre beaucoup plus important quand on abaisse la fréquence de mesure. Nous avons vu que ce dernier phénomène lui-même n'est pas simple et que l'action du champ électrique se décompose en deux processus, plus ou moins imbriqués l'un dans l'autre, suivant l'oxyde considéré. Les valeurs élevées de ε'^{ex}_{M}, la forte influence de l'intensité du champ, même à quelques V/cm, l'anomalie diélecrique, pouvaient s'expliquer en supposant que ZnO excité est ferroélectrique (67). Le comportement des condensateurs est compatible avec la saturation de la polarisation à laquelle on peut s'attendre ; il est facile de voir, en effet, que l'existence d'une charge limite Q_s des armatures, quand on augmente la *ddp* appliquée au condensateur, entraîne la relation :

$$\text{(III-1)} \qquad \log (C_{app} - C_{par}) = \log (Q_s/e) - \log E_{M\,max}$$

C_{app} étant la capacité apparente, C_{par} un terme correctif destiné à tenir compte de tout ce qui n'est pas ferroélectrique dans le condensateur, et e la distance entre les armatures. En prenant pour C_{par} la valeur de $C^{nex}_{M\infty}$, on trouve effectivement des courbes tendant asymptotiquement vers une droite de pente — 1 (en coordonnées logarithmiques), la courbe se trouvant toujours en dessous de son asymptote conformément aux prévisions.

L'hypothèse de ferroélectricité ne saurait toutefois être faite sans réserves. Si le cycle obtenu sur l'écran de l'oscilloscope ressemble à celui que donnerait un ferroélectrique (comme, par exemple, ceux de la référence 57), on peut trouver quelques différences dans le comportement de la substance : quand on fait croître l'intensité maxima du champ appliqué, on devrait obtenir une courbe dont la partie centrale reste inchangée au-delà d'une certaine valeur de l'intensité du champ, et dont seules les parties horizontales s'allongent, si l'on avait affaire à un ferroélectrique du type sel de Seignette, un peu en dessous de son point de Curie ; en réalité, le cycle conserve toujours à peu près la même forme. Toutefois, les pertes, qui sont très importantes, peuvent masquer le phénomène (57).

On peut également être surpris de trouver à des fréquences aussi basses un effet de dispersion de la capacité avec la fréquence de mesure (capacité mesurée avec une intensité efficace de champ constante). Dans des ferroélectriques tels que $BaTiO_3$, l'effet de dispersion est attribué par Kittel (47) au déplacement des frontières qui séparent des domaines polarisés dans des directions différentes, ce déplacement se faisant avec une certaine inertie ; Kittel peut ainsi expliquer la dispersion de la « constante diélectrique » de $BaTiO_3$ vers 10^9 Hz, donc dans des ondes centimétriques. Il paraît difficile d'admettre que le même processus donne lieu à un phénomène de dispersion dans le domaine infra-hertzien.

Ceci nous amène à rechercher une autre explication de l'anomalie diélectrique que la ferroélectricité.

Influence possible d'une barrière de potentiel entre cristaux e armatures. — Il peut exister à la jonction métal-semiconducteur, don entre les cristaux de ZnO et les armatures du condensateur, une bar rière de potentiel ayant une capacité non négligeable (c'est-à-dir finie). De tels effets ont déjà été signalés (2, 9, 52, 55).

On peut imaginer que les cristaux de ZnO, en contact entre eux e avec les armatures, sont conducteurs sous excitation ultra-violette mais qu'une barrière de potentiel limite le passage des électrons entr les cristaux et les armatures. La partie du cristal dans laquelle se log cette barrière a une résistivité beaucoup plus élevée que le reste d cristal, et le système constitué par cette masse et la barrière de poten tiel peut alors se comporter comme le prévoit le modèle à deux couches c'est-à-dire donner lieu à un effet photodiélectrique de deuxième espèce Quand l'intensité du champ est suffisante, la barrière est franchie d plus en plus facilement par les électrons, et l'effet deux-couches se fai de moins en moins sentir.

Cette hypothèse a l'avantage de fournir une explication à la satura tion de Σ_M^x que l'on observe quand tg δ_M^{ex} n'est pas trop élevé pou qu'on puisse faire des mesures à des champs suffisamment intense (par exemple, pour la poudre Δ_8, voir figure 16) : quand l'effet de l barrière ne se fait plus sentir, tous les électrons franchissent le pas sage cristal-armature, et Σ_M n'augmente plus si la conductivité rest constante. Dans la perspective de cette hypothèse, on doit s'attendre ce que Σ_M soit une fonction périodique du temps quand le champ es assez intense pour provoquer la rupture des barrières : les maxim de Σ_M doivent correspondre aux maxima de la *ddp* appliquée. Un calcu simple permet de voir que si la *ddp* appliquée est $U_0 \sin \omega t$, les perte sont plus importantes pour $\omega t = (2k + 1)\pi$ que pour $\omega t = 2k\pi$, ce qu signifie que la compensation (voir appendice) doit être plus forte au pointes du cycle qu'au centre ; c'est effectivement ce qu'on observe.

Aux champs suffisamment faibles pour que l'anomalie diélectriqu ne se produise pas, le fait que le comportement diélectrique du conden sateur, quand on fait varier l'intensité du champ, rappelle une disper sion à la Debye en fonction de la fréquence, suggère, si la barrière d potentiel reste immuable, une variation de la conductivité de l'oxyd de zinc avec l'intensité du champ appliqué. D'après les calculs qu nous avons faits sur le modèle à deux couches, cette variation ne peu être qu'une augmentation quand l'intensité du champ croît.

On peut aussi supposer que l'épaisseur de la barrière varie ave l'intensité du champ appliqué ; cette variation ne peut être qu'un diminution quand le champ devient plus intense, ce qui entraînera une augmentation de la capacité attachée à la barrière. Cette dernièr hypothèse peut expliquer le comportement de C_M^{ex} aux champs pe intenses, mais pas celui de Σ_M^{ex}, qui peut diminuer quand l'intensité d

champ augmente (processus A de la figure 18). La diminution possible de Σ_M^{ex} dans ces conditions nous induit à penser que la variation d'épaisseur de la barrière, si elle se produit, a moins d'influence que l'augmentation de la conductivité.

Influence de la distance entre les armatures, pour une même intensité efficace du champ. — Il est évident *a priori* que si les phénomènes observés en 50 Hz sont dus, pour une grande part, à la présence d'une barrière de potentiel située entre les cristaux et les armatures, la distance entre celles-ci, pour une intensité efficace donnée du champ, doit avoir une influence sur la valeur apparente de $\varepsilon_M^{\prime ex}$.

Pour faire cette étude, nous avons confectionné un certain nombre de condensateurs-peignes ; les dents étaient faites de la même tige de cuivre, mais la distance qui les séparait variait d'un condensateur à l'autre (de 1,8 à 29,3 mm). La même pâte (Δ_8 *bis*, paraffine, $p = 0,127$) garnissait ces condensateurs. L'excitation de la phosphorescence se faisait à la lumière de Wood (IR éliminé), dans les mêmes conditions pour tous les condensateurs.

Avec des champs « intenses » (30 V/cm), l'anomalie diélectrique n'apparaissait pas si la distance entre les armatures dépassait une certaine valeur ; en deçà de cette distance critique, l'anomalie se faisait d'autant plus sentir que la distance entre les dents était plus faible. En modifiant l'intensité du champ, nous avons constaté que la distance critique était d'autant plus grande que le champ maximum était plus intense.

Avec des champs faibles (3,22 V/cm), nous avons pu mettre en évidence la présence *d'une barrière de potentiel entre les cristaux et les armatures*. Pour des raisons d'encombrement, les condensateurs n'avaient pas tous même capacité géométrique. Aussi, avons-nous fait les comparaisons sur les quantités $C_M e/nl$ et $\Sigma_M e/nl$ qui sont respectivement proportionnelles aux valeurs apparentes de ε_M' et de ε_M'' (e représente la distance minima entre les armatures, l la longueur de la partie des dents qui est en contact avec la pâte, le nombre total des dents étant $n + 1$).

Désignons par C_B la capacité qui s'attache à la barrière de potentiel sur l'unité de longueur de dent, et supposons qu'une bande de pâte longue de 1 cm et large de 1 cm se comporte comme une capacité C_m en parallèle avec une conductance Σ_m. Il est facile de voir, en utilisant les relations du chapitre premier, que si e n'est pas trop petit :

$nl/C_M e$ varie comme $2/C_B e$,

$R_M nl/e$ varie comme $4\Sigma_m/C_B^2 e^2 \omega^2$,

si nos hypothèses sont exactes. Nous avons étudié expérimentalement les variations de $nl/C_M e$ en fonction de $1/e$, et celles de $R_M nl/e$ en

fonction de $1/e^2$, et trouvé une partie rectiligne dans les courbes (fig. 19), ce qui confirme la présence d'une barrière de potentiel au niveau des armatures.

Une remarque sur l'effet de bord s'impose. Cet effet est certainement très important dans le cas des condensateurs en forme de peigne : pour faire des mesures correctes de constante diélectrique, il eût fallu que le diélectrique s'étendît à une distance du peigne au moins égale à trois fois la distance entre les dents (44), ce qui était irréalisable si on voulait irradier le diélectrique. Mais dans le cas particulier de condensateurs garnis d'une pâte à base de ZnO, les pertes élevées font que Σ_m joue un rôle prépondérant, et l'effet de bord ne porte pas sur cette quantité.

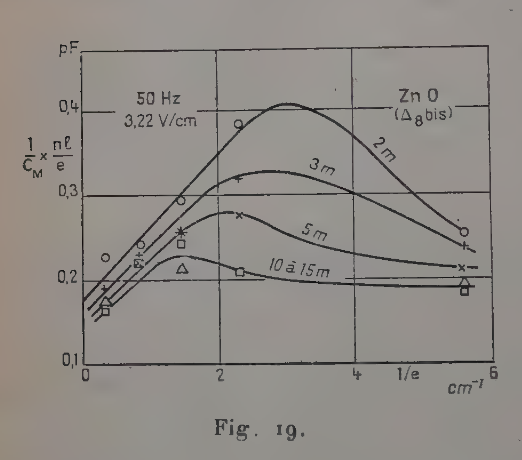


Fig. 19.

On déduit des courbes tracées la valeur de C_B : 25 pF/cm. Les valeurs trouvées pour Σ_m concordent d'un réseau de courbes à l'autre.

Conclusion. — Les expériences que nous avons décrites et commentées dans ce chapitre nous ont permis d'établir un certain nombre de propriétés de l'oxyde de zinc :

a) existence de pièges dont la profondeur excède 0,6 eV ;

b) existence d'un phénomène ne s'identifiant pas aux phosphorescences jaune-vert et ultra-violette, qui est peut-être de la phosphorescence infra-rouge ;

c) existence d'un effet photodiélectrique très important, subissant après cessation de l'excitation un déclin très lent, bien qu'aucune phosphorescence ne soit perceptible ; nous avons distingué trois processus dans cet effet :

α) polarisation de complexes liés aux électrons piégés (effet de première espèce) ;

β) effet deux-couches dû à une barrière de potentiel séparant les armatures de la masse des cristaux de ZnO (effet de deuxième espèce) ;

γ) diminution progressive du rôle de cette barrière de potentiel à mesure que croît l'intensité du champ.

Enfin, il est probable qu'un effet de contact entre cristaux et armatures se superpose encore aux mécanismes précédents (effet de troisième espèce).

Il est important de remarquer que cet imbroglio de phénomènes résulte de la grande conductivité des échantillons de ZnO examinés : le domaine de fréquences dans lequel l'effet de la barrière de potentiel entre cristaux et armatures se fait sentir recouvre largement le domaine de dispersion dont les pièges sont responsables ; au contraire, dans le cas des ZnS, ce dernier domaine est en général bien séparé du premier.

Ce travail sur l'oxyde de zinc est loin d'avoir épuisé le sujet. En particulier, si nous avons pu mettre en évidence l'intervention de complexes polarisables liés aux électrons piégés, nos expériences ne nous ont pas permis de chiffrer les variations des propriétés diélectriques de la masse des cristaux de ZnO ; si nous avons pu constater, à 50 Hz, que la calcination provoque une importante diminution de l'effet photodiélectrique, nous ne pouvons pas dire suivant quel mécanisme se produit cette influence ; il resterait aussi à établir comment se répercute sur l'effet photodiélectrique l'introduction d'impuretés, luminogènes ou poisons, dans le réseau de ZnO. De nombreuses expériences sont encore nécessaires.

CHAPITRE IV

Interprétation de l'effet photodiélectrique de première espèce.

Considérations générales. — 1) L'existence, pour certains phosphores excités, de plusieurs domaines de dispersion de $\hat{\varepsilon}_M$ avec la fréquence de mesure (en dehors de toute manifestation de photoconductibilité) montre que *les complexes polarisables ne s'étendent pas aux cristaux tout entiers*. D'après Garlick et Gibson (33), un temps de relaxation (apparent) τ_M doit être attaché à chaque activateur, donc au moins un type de complexe polarisable. Une de nos expériences (figure 3) mettait en évidence trois τ_M dans un ZnS,CdS-Ag.

2) *Les complexes polarisables ne sont pas localisés sur les bords des cristaux :* s'il en était ainsi, les petits cristaux donneraient lieu à un effet photodiélectrique plus important que les gros ; nous avons observé le contraire sur un ZnS-Cu, après séparation par tamisage ; nous avons constaté, en outre, que l'induction et le déclin étaient plus lents pour les gros grains.

3) Il est permis de se demander si la polarisabilité additionnelle, dont

l'effet photodiélectrique de première espèce est la manifestation, doi
être attribué aux *centres excités* (3) ou aux *électrons piégés* (32), ou
encore aux deux. L'existence d'un domaine de dispersion distinct pa
activateur aurait une explication toute naturelle dans le premier cas
de même que l'action de la lumière jaune sur ZnO (chapitre III). En
revanche, les rayons X ne semblent pas provoquer un effet photodiélec-
trique plus important que les UV sur les ZnS, alors que leur action
ionisante est beaucoup plus généralisée ; en outre, les variations impor-
tantes de τ_M au cours du déclin de la phosphorescence, l'absence d
relation biunivoque entre ε'_M et ε''_M, laissent plutôt supposer que les pro
priétés des complexes polarisables varient indépendamment de leu
nombre ; il paraît alors plus vraisemblable d'admettre que ces dernier
sont des *électrons piégés*. Toutefois, cette dernière considératio
demande à être approfondie.

4) L'absence d'effet photodiélectrique en V. H. F. signalée par Lov
(et al.) (51), le fait que le Cole et Cole correspondant à un ZnS-Cu
excité passe par le point de coordonnées $\varepsilon'^{nex}_{M\infty}$, $\varepsilon''^{nex}_{M\infty}$, se traduit pa
l'égalité de $\varepsilon'^{ex}_{\Phi\infty}$ et de $\varepsilon'^{nex}_{\Phi\infty}$; ceci montre que l'augmentation de pouvoi
inducteur consécutif au piégeage d'électrons *n'est pas la conséquenc
d'une déformation élastique des complexes.*

5) L'étude de la dispersion de $\hat{\varepsilon}_M$ avec la fréquence de mesure, tan
au cours de l'excitation que pendant le déclin naturel de la phosphores
cence, montre que les dispersions sont du type Debye. L'aplatissemen
du Cole et Cole résulte vraisemblablement du fait qu'un même activa
teur donne naissance à des complexes dont les propriétés se distribuen
autour d'une valeur moyenne ; en effet, dans le cas de plusieur
domaines de dispersion, les diagrammes de Cole et Cole relatifs
chacun de ces domaines, une fois la décomposition effectuée, ne son
pas tous également aplatis, ce qui montre que la présence de l'enro
bant ne suffit pas à expliquer cet aplatissement.

6) L'évolution du Cole et Cole pendant l'induction et le déclin de l
phosphorescence montre que ε'_{Ms}, donc $\varepsilon'_{\Phi s}$, n'est pas constant. De même
ε'^{ex}_{Φ} (valeur maxima atteinte pour un éclairement excitateur donné) es
d'autant plus grand que l'éclairement excitateur est plus fort, avec u
effet de saturation. Cela correspond au fait que le nombre de complexe
polarisables varie comme le nombre de pièges garnis.

7) Quand on observe le déclin de ε'_M à une certaine fréquence,
arrive que cette quantité atteigne une valeur non discernable de ε'^{ne}_M
alors que la phosphorescence est encore perceptible (observé notammen
avec un ZnS-Cu contenant beaucoup de blende). Cela signifie : ou bie
que les pièges très profonds interviennent beaucoup moins que le
pièges peu profonds (polarisabilité plus faible des complexes

rattachés) ; ou bien que *le temps de relaxation des complexes attachés aux pièges est d'autant plus grand que ceux-ci sont plus profonds.* Pour en décider, il faudrait étudier les courbes de dispersion d'une blende contenant beaucoup de pièges profonds (15), ce qui n'est pas sans présenter de sérieuses difficultés, car il faudrait travailler à de très basses fréquences, et ne pas rencontrer l'effet de troisième espèce.

8) Même conclusion tirée du fait que lorsqu'on stimule la phosphorescence au cours de son déclin, on peut observer une augmentation provisoire de ε'_M. On peut interpréter ceci en disant que les pièges moins profonds, regarnis au détriment des pièges profonds par le repiégeage, ont une action plus importante à la fréquence utilisée.

9) Même interprétation de la diminution de ε'_M d'un CaS-Bi avec retour progressif à la valeur initiale quand l'effet de la stimulation cesse de se faire sentir.

10) L'étude de la stimulation infra-rouge sur ZnO (figure 11), au cours de laquelle on observe une augmentation de ε'_M aux seules basses fréquences, laisse plutôt supposer une diminution de τ_M sous l'effet de la stimulation, qu'une augmentation de $\varepsilon'_{\Phi s}$ qui pourrait résulter du dégarnissage de certains pièges au profit d'autres moins profonds. En effet, une augmentation de $\varepsilon'_{\Phi s}$ donnerait lieu à une augmentation de ε'_M à toutes les fréquences. Au contraire, une diminution de τ_Φ et une diminution de $\varepsilon'_{\Phi s}$ (le nombre d'électrons piégés diminuant), constituent deux mécanismes antagonistes : l'effet de la diminution de τ_Φ prédominant aux basses fréquences (forte pente de la courbe ε'_Φ — log ω) y donne lieu à une augmentation de ε'_M : au contraire, aux fréquences plus élevées, pour lesquelles la pente de ladite courbe est faible, c'est surtout la diminution de $\varepsilon'_{\Phi s}$ qui se fait sentir.

11) Garlick et Gibson ont constaté, au cours de la thermoluminescence d'un ZnS,CdS-Cu (30 et 32), une augmentation considérable de ε_M entre 220 et 325° K, qui continue longtemps après le maximum de brillance, pour ne décroître qu'ensuite. Un tel comportement n'est explicable que par une diminution de τ_Φ quand la température s'élève.

12) Des substances ayant des durées de phosphorescence très diverses, comme ZnS-Ag (quelques secondes) et ZnS-Cu (plusieurs heures) peuvent donner, quand la phosphorescence est excitée, des courbes de dispersion pour lesquelles s'introduisent des temps de relaxation du même ordre de grandeur (maximum de ε''^{ex}_M observé vers 1 MHz pour les deux phosphores cités). Bien qu'il n'y ait aucune raison de penser

que τ_{Φ} soit égal à τ_{M}, cette expérience suggère qu'*on ne doit pa s'attendre à une relation simple entre le temps de relaxation de complexes et la profondeur des pièges.*

13) L'existence, pour certaines substances, d'un maximum de ε''_{M} a cours du déclin spontané de la phosphorescence, et le recoupement qu en découle, des courbes successives ε''_{M} — log ω quand le déclin de l phosphorescence se poursuit, ne peut être expliqué simplement ; nou y reviendrons plus loin.

Introduction d'un modèle de complexe polarisable. — Nous suppo sons que les complexes polarisables responsables de l'effet photodiélec trique de première espèce sont des pièges garnis ayant deux creux d potentiel, séparés par une distance b. En l'absence de champ appliqué l'électron a la même énergie dans chaque position ; s'il est en équilibr avec le milieu environnant, il oscille autour de l'une des position d'équilibre, avec une énergie voisine de kT. S'il reçoit un quantur thermique, il peut acquérir assez d'énergie pour franchir la barrière d potentiel, et passer dans l'autre position d'équilibre. Il peut mêm acquérir suffisamment d'énergie pour passer dans la bande de conduc tibilité. Si E_1 est la hauteur de la barrière de potentiel qui sépare le deux creux en l'absence de champ, et E_2 la plus grande profondeur d piège, nous admettrons que la probabilité pour que l'électron pass d'une position d'équilibre dans l'autre dans l'unité de temps est :

(IV-1) $$P_{AB} = s \exp(-E_1/kT)$$

et pour que l'électron sorte du piège dans le même temps :

(IV-2) $$P' = s \exp(-E_2/kT).$$

Le coefficient s est celui qu'introduisent Randall et Wilkins (63, 64 Nous le supposerons constant, bien qu'en réalité, il dépende un peu d la profondeur E_2 et de la température. Quand un champ électrique e appliqué au cristal, d'une part les positions d'équilibre sont légèremer déplacées dans la direction du champ interne au voisinage du pièg d'autre part l'énergie de l'électron n'est plus la même dans les deu positions. D'après Fröhlich (29), il en résulte un moment induit égal à

(IV-3) $$e^2b^2f\cos^2\theta/4kT + er$$

en désignant par f l'intensité du champ interne au voisinage du pièg et par θ l'angle entre les lignes de force du champ et la droite passar par les deux positions d'équilibre. Le terme er est destiné à tenir comp du déplacement des positions d'équilibre.

En champ alternatif, la barrière de potentiel s'oppose à ce que l'éle tron suive sans inertie les variations du champ, provoquant un effet d

dispersion de $\hat{\varepsilon}_{\Phi}$ avec la fréquence de mesure. En revanche, le déplacement des positions d'équilibre doit se faire sans inertie, tant que la fréquence de mesure est beaucoup plus petite que les fréquences de vibration du réseau. Le terme *er* doit donc intervenir dans l'expression de $\varepsilon'_{\Phi\infty}$. L'égalité de $\varepsilon'^{ex}_{\Phi 8}$ et de $\varepsilon'^{nex}_{\Phi\infty}$ montre que nous pouvons négliger ce terme. En conséquence, et compte tenu du fait que l'angle θ peut prendre toutes les valeurs entre o et π, le moment induit moyen qui intervient dans les calculs est :

(IV-4) $$\overline{m} = e^2b^2f/8k\mathrm{T}.$$

Il s'attache à ce modèle de complexe polarisable un temps de relaxation intrinsèque $\overset{\star}{\tau}_{\Phi}$ (au sens de Böttcher) qu'il est facile d'évaluer :

(IV-5) $$2\overset{\star}{\tau}_{\Phi} = s^{-1} \exp(\mathrm{E}_1/k\mathrm{T}).$$

On sait que les relations classiques de Debye en découlent, par application du principe de superposition de J. Curie :

(IV-6) $$\hat{\varepsilon}_{\Phi} = \varepsilon_{\Phi\infty} + (\varepsilon_{\Phi s} - \varepsilon_{\Phi\infty})/(1 + j\omega\tau_{\Phi})$$

avec :

(IV-7) $$\tau_{\Phi} = \frac{\varepsilon_{\Phi s} + 2}{\varepsilon_{\Phi\infty} + 2}\overset{\star}{\tau}_{\Phi}.$$

Nous appellerons τ_{Φ} temps de relaxation extrinsèque, par opposition au temps de relaxation intrinsèque $\overset{\star}{\tau}_{\Phi}$. Le centre de la région de dispersion donnerait le temps de relaxation extrinsèque :

(IV-8) $$\omega_{max}\,\tau_{\Phi} = 1,$$

si on pouvait mesurer directement la constante diélectrique complexe du cristal.

Remarquons que le nombre de pièges garnis, donc le nombre maximum de complexes polarisables dans un volume donné, est petit devant le nombre d'ions : dans un ZnS-Cu doué d'une forte phosphorescence, il y a environ $5 \cdot 10^{22}$ ions/cm^3, et 10^{-4} centre/ion. Les estimations du nombre de pièges par centre diffèrent suivant les auteurs : Pringsheim admet qu'il y a plus de pièges que de centres (61), tandis que, d'après Randall et Wilkins, le nombre de pièges garnis dans un ZnS-Cu fortement excité est égal à celui des centres (64). M. Curie estime que le nombre de pièges garnis responsables de la phosphorescence de longue durée est plus faible que le nombre de centres. Admettons que le phosphore soit fortement excité et contienne 10^{18} pièges par centimètre cube. Cela signifie que si les pièges sont répartis au

hasard, la distance moyenne qui sépare deux pièges voisins est de l'ordre de 100 Å. Les ZnS non excités ne donnant pas lieu à un effet de dispersion de $\widehat{\varepsilon_\Phi^{nex}}$ dans le domaine de fréquences où se rencontre l'effet de première espèce, nous avons traité les phosphores cristallins, du point de vue mathématique, comme des solutions diluées de substance polaire dans un solvant non polaire. En prenant comme valeur du champ interne celle que donne la relation de Lorentz et en faisant un calcul analogue à celui de Debye (21), on aboutit à la relation :

$$\text{(IV-9)} \qquad \frac{\hat{\varepsilon}_\Phi - 1}{\hat{\varepsilon}_\Phi + 2} = \frac{\varepsilon_{\Phi\infty} - 1}{\varepsilon_{\Phi\infty} + 2} + \frac{\pi}{6}\frac{Ne^2b^2}{kT} \cdot \frac{1}{1 + j\omega\overset{\star}{\tau}_\Phi}$$

N étant le nombre de centres polarisables par centimètre cube.

On remarque que E_2, la profondeur de piège en phosphorescence, n'intervient pas dans les relations précédentes.

D'après ces relations, si le nombre de pièges garnis augmente, on doit observer une augmentation de $\varepsilon'_{\Phi s}$ et la déformation correspondante des courbes de dispersion, mais aussi une augmentation de τ_Φ, entraînant une diminution de la fréquence critique, alors qu'on observe le contraire. Nous ne pouvons donc pas expliquer les résultats expérimentaux avec des pièges de propriétés identiques.

S'il existe plusieurs variétés de pièges, avec des valeurs différentes de b et de E_1, chacune de ces variétés apporte sa contribution au second membre de l'équation (IV-9), et nous obtenons :

$$\text{(IV-10)} \qquad \frac{\hat{\varepsilon}_\Phi - 1}{\hat{\varepsilon}_\Phi + 2} = \frac{\varepsilon_{\Phi\infty} - 1}{\varepsilon_{\Phi\infty} + 2} + \frac{\pi}{6}\sum_i \frac{N_i e^2 b_i^2}{kT} \cdot \frac{1}{1 + j\omega\overset{\star}{\tau}_{\Phi i}}$$

avec :

$$\text{(IV-11)} \qquad 2\overset{\star}{\tau}_{\Phi i} = s^{-1} \exp(E_{1i}/kT) \qquad \text{et} \qquad N = \sum_i N_i.$$

Dans le cas d'une distribution continue de pièges, une intégrale double s'introduit à la place de la somme. Dans ce dernier cas, il n'y a aucune raison, *a priori*, pour que les courbes de dispersion de ε'_Φ et de ε''_Φ avec la fréquence de mesure ressemblent à des courbes de Debye ; toutefois, certains auteurs font remarquer qu'une distribution gaussienne de temps de relaxation entraîne un diagramme de Cole et Cole circulaire, mais excentré par rapport à l'axe des ε' (8).

Il ne semble pas que les équations précédentes puissent expliquer à elles seules la remontée de ε''_M qu'on observe parfois au cours du déclin spontané de la phosphorescence. Il faut faire intervenir l'hétérogénéité du diélectrique.

Influence de l'hétérogénéité du diélectrique. — On peut se demander si la conductibilité HF qui accompagne la dispersion de $\hat{\varepsilon}_\Phi$ avec la fréquence de mesure ne donne pas lieu, par une sorte d'effet Maxwell-Wagner, à un domaine de dispersion supplémentaire de $\hat{\varepsilon}_M$.

Supposons momentanément que le phosphore ne contienne qu'une seule variété de pièges, c'est-à-dire que ses propriétés diélectriques soient représentées par les équations (IV-5) et (IV-9).

Si l'hétérogénéité peut être représentée par le modèle à deux couches, il suffit de combiner les équations précitées avec les équations (I-1) et (I-2), en posant :

$$\lambda = C_\Lambda/\varepsilon_\Lambda \qquad \varphi = C_\Phi/\varepsilon'_\Phi.$$

Il est alors facile de voir que ε'_M et ε''_M s'expriment en fonction de ω suivant une loi à la Debye, avec un seul domaine de dispersion ; on trouve en particulier :

$$\text{(IV-12)} \quad \varepsilon'_{Ms} - \varepsilon'_{M\infty} = \lambda\varphi^{-1}(\varphi+\lambda)\varepsilon^2_\Lambda(\varepsilon'_{\Phi s} - \varepsilon'_{\Phi\infty})(\varphi\varepsilon'_{\Phi s} + \lambda\varepsilon_\Lambda)^{-1}.(\varphi\varepsilon'_{\Phi\infty} + \lambda\varepsilon_\Lambda)^{-1}$$

et un temps de relaxation apparent :

$$\text{(IV-13)} \quad \tau_M = (\varphi\varepsilon'_\Phi + \lambda\varepsilon_\Lambda).(\varphi\varepsilon'_{\Phi s} + \lambda\varepsilon_\Lambda)^{-1}.(\varepsilon'_{\Phi s} + 2).(\varepsilon'_{\Phi\infty} + 2)^{-1}.\tau^\star_\Phi.$$

On remarque que τ_M n'est pas très différent de $\tau^\star_\Phi$.

L'inconvénient de cette représentation de l'hétérogénéité est de limiter $\varepsilon'_{\Phi s}$ à des valeurs trop faibles : dans un cas concret, les valeurs de λ et de φ qui convenaient au phosphore non excité ne prévoyaient qu'une augmentation de 60 p. 100 pour ε'_M dans les meilleures conditions, tandis qu'en réalité, ε'_M est souvent plus que doublé du fait de l'irradiation. Ceci nous conduit à rejeter une fois de plus le modèle à deux couches comme représentation de l'hétérogénéité.

De même, on introduit l'hétérogénéité par le truchement du modèle prismatique en combinant les équations (IV-5) (IV-9), (II-3) et (II-4). Quand $\hat{\varepsilon}_\Phi$ subit une dispersion à la Debye, on ne trouve qu'un seul domaine de dispersion pour $\hat{\varepsilon}_M$; le Cole et Cole est un ovale presque circulaire, un peu aplati sur l'axe des ε'_M. Le maximum de ε''_M se produit sensiblement à la même fréquence que le point d'inflexion de la courbe ε'_M (log ω) :

$$\text{(IV-14)} \quad \omega_{max} \# \varepsilon'^{1/2}_{\Phi s}.\varepsilon'^{-1/2}_{\Phi\infty}.(\varepsilon'_{\Phi s} + 2)^{-1}.(\varepsilon'_{\Phi\infty} + 2).\tau^{\star -1}_\Phi.$$

Les valeurs extrêmes atteintes par ε'_M sont :

$$\text{(IV-15)} \quad \begin{cases} \varepsilon'_{Ms} = \varepsilon'_{\Phi s}.\varepsilon_\Lambda.(\varepsilon'_{\Phi s} - \varepsilon_\Lambda)^{-1}.\log_e(\varepsilon'_{\Phi s}\varepsilon^{-1}_\Lambda) \\ \varepsilon'_{M\infty} = \varepsilon'_{\Phi\infty}\varepsilon_\Lambda(\varepsilon'_{\Phi\infty} - \varepsilon_\Lambda)^{-1}\log_e(\varepsilon'_{\Phi\infty}\varepsilon^{-1}_\Lambda). \end{cases}$$

On voit que le modèle prismatique, contrairement au modèle à deux couches, ne prévoit pas de limite supérieure à $\varepsilon'_{\Phi S}$; en outre, la pulsation critique peut être très différente de l'inverse du temps de relaxation intrinsèque $\dot{\tau}_{\Phi}$. Les équations (IV-15) montrent que les valeurs de ε'_{Φ} doivent être beaucoup plus grandes que celles de ε'_{M}.

Résultats numériques. — A partir des équations établies dans le paragraphe 2, et en représentant l'hétérogénéité par le modèle prismatique, nous avons pu évaluer le produit Nb^2 et la hauteur E_1 de la barrière de potentiel, pour un ZnS-Cu. Sous excitation, nous avons trouvé $0{,}76 . 10^5$ pour le produit Nb^2, et 0,14 eV pour E_1 ; à la cinquième minute du déclin naturel de la phosphorescence, $0{,}29 . 10^5$ et 0,23 eV. Ces caractéristiques concernent les pièges qui interviennent principalement dans les conditions indiquées.

Les équations précédentes ne permettent pas d'évaluer séparément N et b. En admettant que N est de l'ordre de $10^{18}/cm^3$, on trouve pour b des valeurs comprises entre 15 et 30 Å, ce qui correspond à plusieurs mailles cristallines. Ce résultat n'est pas absurde, l'orbitale d'un électron piégé s'étendant sur plusieurs mailles cristallines, et les transferts d'énergie pouvant se faire à des distances de l'ordre de 100 Å dans un réseau cristallin (6), (18), (49), (59).

Toutefois, pour des raisons de symétrie, il peut paraître difficile de comprendre la seule existence de deux positions d'équilibre pour un électron piégé ; notons que les calculs précédents restent valables dans l'hypothèse d'un nombre quelconque de positions possibles pour l'électron piégé, pourvu que ces positions soient groupées, par exemple autour d'un atome d'impureté. La distance b qui s'introduit dans les calculs correspondrait alors à la distance maxima entre deux positions d'un groupe.

Influence éventuelle de la conductivité électronique. — Dans les calculs qui précèdent, nous avons supposé que la conductivité électronique était assez faible pour que la dispersion de $\hat{\varepsilon}_{M}$ qu'elle entraîne par effet d'hétérogénéité se produise dans un domaine de fréquences situé en deçà des domaines de dispersion dus à l'effet de première espèce. Nous avons fait remarquer que, quand la situation inverse se présente, l'effet de première espèce est masqué par celui de deuxième ou de troisième espèce. On peut se demander si les difficultés rencontrées dans l'explication de l'effet de première espèce ne peuvent être aplanies en supposant qu'un effet de deuxième ou de troisième espèce existe, qui donnerait, s'il était seul, une dispersion de $\hat{\varepsilon}_{M}$, dans un domaine de fréquences jouxtant celui de l'effet de première espèce, ou empiétant légèrement sur lui. On sait que, de toutes manières, il se produit une

diminution de l'intensité du champ interne, de peu d'importance aux fréquences élevées (23).

Nous avons recherché par le calcul l'effet d'une telle superposition dans deux cas :

a) quand l'hétérogénéité est représentée par le modèle à deux couches (une couche représentant l'enrobant, l'autre le phosphore) en choisissant les paramètres de façon à se rapprocher d'un cas concret,

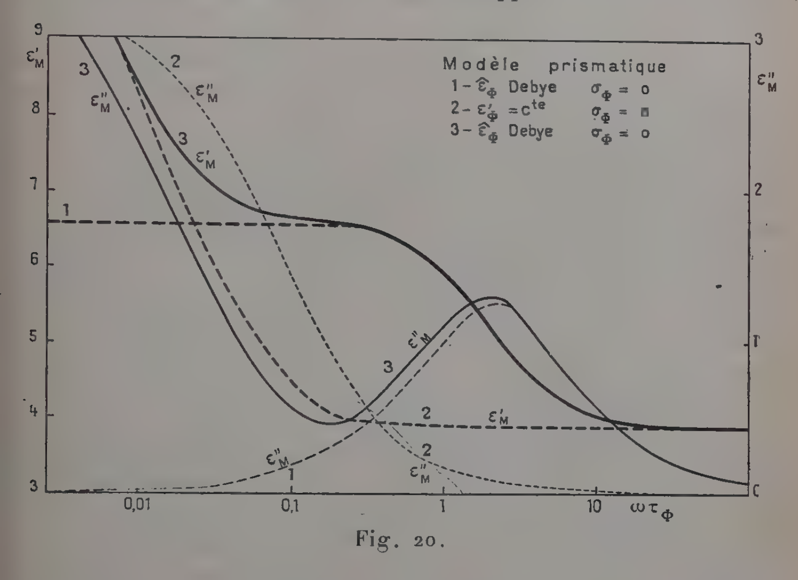


Fig. 20.

dont il a été question dans le chapitre I ; il s'agit alors d'une superposition d'effets de première et de deuxième espèce ;

b) quand l'hétérogénéité est représentée par le modèle prismatique.

Dans les deux cas, la présence de la conductivité électronique n'altérait pas beaucoup la partie des courbes voisine de la fréquence critique correspondant à l'effet de première espèce. Dans la partie commune aux deux domaines de dispersion, $''_M$ était plus fortement affecté que ε'_M. La figure 20 représente une telle superposition dans le cas (*b*).

Influence de la température. — D'après les équations (IV-10) et (IV-11), l'augmentation de la température doit s'accompagner de deux actions simultanées : diminution de $\varepsilon'_{\Phi s}$; diminution du temps de relaxation intrinsèque des pièges, ce qui entraîne une diminution plus importante du temps de relaxation extrinsèque, du fait de la diminution concomitante de $\varepsilon'_{\Phi s}$. Il y a en outre diminution du nombre total de

pièges garnis. Suivant la fréquence de mesure, l'un ou l'autre de ces processus peut être prépondérant : si la fréquence de mesure est bien inférieure à la fréquence critique, à une température donnée, l'augmentation de ladite température provoquera une diminution de ε'^{ex}_{M} : effet constaté sur ZnS-Ag et sur ZnS,CdS-Ag (24). Au contraire, si la fréquence de mesure est égale ou supérieure à la fréquence critique, l'effet de la diminution de τ^*_{Φ} peut l'emporter. Toutefois, il est probable que ce processus ne suffit pas à expliquer l'augmentation de C^{ex}_{M} entre l'ambiante et 150° C (42), (78), effet que nous avons également observé sur un ZnS-Cu (wurtzite), à une fréquence qui aurait dû donner une valeur de ε'^{ex}_{M} proche de ε'^{ex}_{Ms}, entre 13 et 40° C, c'est-à-dire quand la diminution de $'^{ex}_{Ms}$ aurait dû être prépondérante. Plusieurs mécanismes peuvent être envisagés pour expliquer ce résultat : des effets coopératifs peuvent intervenir entre complexes polarisables, dont l'importance pourrait s'accroître avec la température ; on sait que, quand ces effets se produisent dans des solutions diluées, la théorie d'Onsager donne de bons résultats (56), (60). Il se peut aussi que l'influence de la conductivité électronique se fasse plus importante quand la température augmente, et qu'un effet de deuxième ou de troisième espèce vienne se superposer à l'effet de première espèce ; ce paraît être l'explication la plus vraisemblable pour les températures très supérieures à l'ambiante ; on comprendrait alors pourquoi la température donnant le maximum de ε'^{ex}_{M} est indépendante de la fréquence de mesure entre 150 et 1 500 kHz (78) ; d'autant plus qu'un maximum de photo-conductibilité a été observé à la même température (12).

CONCLUSION

Nous avons montré, dans les pages précédentes, que les variations de la capacité et de la conductance qui, montées en parallèle, équivalent à un condensateur photosensible, sont imputables à trois processus distincts :

1° ***L'effet photodiélectrique de première espèce***, qui est dû à une modification de la constante diélectrique complexe des cristaux de phosphore, quand ceux-ci sont soumis à l'iufluence de radiations ayant une action sur la phosphorescence.

2° ***L'effet photodiélectrique de deuxième espèce***, dû à la seule photoconductibilité des phosphores, celle-ci entraînant une variation de la capacité et de la conductance équivalentes par suite de la présence d'une barrière de potentiel entre les cristaux et les armatures.

3° ***L'effet photodiélectrique de troisième espèce,*** dû aussi à la seule photoconductibilité des phosphores, agissant sur la capacité et la conductance équivalentes par un effet Maxwell-Wagner de forme particulière, lié à la forme polyédrique des cristaux, et au contact de ceux-ci entre eux et avec les armatures.

En particulier, nous avons montré que certains phénomènes ne pouvaient s'expliquer que par l'effet de première espèce.

Au cours de cette étude, nous avons été amené à chercher une représentation mathématique de l'hétérogénéité du diélectrique ; le modèle à deux couches, employé par certains auteurs, donne des résultats satisfaisants pour traduire l'effet d'une barrière de potentiel entre les cristaux et les armatures, mais est impropre à représenter l'influence de l'enrobant. De même, les relations classiquement utilisées dans la littérature des diélectriques polycristallins, ou bien donnent des résultats trop éloignés de la réalité, ou bien ne conviennent que pour la constante diélectrique des phosphores non excités. Le modèle prismatique, que nous avons imaginé, donne des résultats plus satisfaisants, et rend compte du comportement de certains condensateurs photosensibles aux basses fréquences.

Nous avons pu établir que l'effet photodiélectrique auquel donnent lieu les phosphores du type ZnS-Cu, *aux fréquences supérieures à 1 kHz, est de première espèce.* L'hypothèse la plus vraisemblable était d'admettre que les complexes polarisables qui en sont responsables sont des *pièges ayant capté un électron*, et qu'un piège est constitué par deux creux de potentiel séparés par une barrière, nous rapprochant ainsi d'un modèle de diélectrique imaginé par Fröhlich. L'étude de la dispersion de la constante diélectrique complexe de ZnS-Cu polycristallin pendant le déclin de la phosphorescence nous a permis d'évaluer la hauteur de cette barrière : de 0,14 à 0,24 eV ; elle est d'autant plus haute que la profondeur (au sens de la phosphorescence) du piège est plus grande. Toutefois, nous n'avons pu évaluer qu'un ordre de grandeur du produit du nombre de pièges garnis par le carré de la distance qui sépare les deux creux de potentiel d'un piège, faute de pouvoir évaluer séparément l'un et l'autre. En admettant un nombre de pièges garnis conforme aux valeurs obtenues par l'étude de la phosphorescence, on trouve qu'un piège s'étend sur plusieurs mailles cristallines.

Nous avons cherché à élucider la nature de l'effet photodiélectrique auquel donne lieu l'oxyde de zinc. Par l'étude systématique d'une série d'échantillons de provenances diverses, dont certains étaient à l'état brut, et d'autres calcinés, nous avons pu mettre en évidence plusieurs mécanismes distincts, dans des domaines de fréquences qui se recouvrent plus ou moins suivant l'échantillon : *un effet de première espèce, un effet de deuxième espèce dû à la présence d'une barrière de potentiel située entre les cristaux et les armatures, une anoma-*

lie diélectrique aux basses fréquences et aux champs intenses; nous avons vu que l'anomalie résulte vraisemblablement du fait que cette dernière barrière de potentiel cesse progressivement de se faire sentir à mesure que l'intensité du champ augmente.

APPENDICE

Détails expérimentaux.

Condensateurs photosensibles. — Dans la plupart de nos mesures, la substance phosphorescente était enrobée d'un liant, après avoir été étuvée. Les enrobants qui nous ont donné satisfaction sont la paraffine, le soufre et l'araldite B, avec lesquels nous pouvions préparer une pâte sans faire usage d'un solvant; ces enrobants avaient une constante diélectrique pratiquement invariable dans le domaine de fréquences exploré, et une conductivité négligeable.

Les condensateurs plans devaient avoir une armature transparente aux radiations avec lesquelles nous voulions irradier le phosphore : la plupart avaient une armature en aluminium, ce qui permettait d'irradier le diélectrique avec des rayons X ; les condensateurs plans prévus pour les mesures en lumière visible, en infra-rouge ou en ultra-violet (Wood) étaient munis d'une armature constituée par une feuille de mica surmontée d'un liquide conducteur, technique utilisée par d'autres chercheurs du laboratoire (23). Nous n'avons pas employé de verre conducteur, car ce dernier provoquait des pertes trop importantes en haute fréquence.

Le plus souvent, les études nécessitant l'emploi de radiations de grande longueur d'onde ont été faites sur des condensateurs en forme de peigne (voir 68), les deux peignes étant maintenus solidaires l'un de l'autre par le diélectrique lui-même.

Appareils de mesure. — *Les mesures à fréquence élevée* (supérieure à 1 kHz) ont d'abord été faites au moyen du capacimètre à battements construit par R. Guillien (40), puis d'un autre basé sur le même principe : la nécessité de faire des mesures rapides (par exemple pendant le déclin de la phosphorescence) imposait ce type d'appareil, en dépit du peu de précision qu'il permet, comparativement aux ponts.

En outre, quelques mesures ont été faites à l'Institut de Chimie physique, en collaboration avec Mme Reinisch, sur des ponts du type Wagner (décrits dans 19), quand l'état d'excitation de la substance phosphorescente était stable.

Les mesures à 50 Hz ont été faites au moyen d'un montage dont la

figure 21 reproduit le schéma. Quand le condensateur C était une capacité pure et que le potentiomètre P_2 était à zéro, on obtenait sur l'écran de l'oscilloscope une droite dont la pente dépendait de la position du curseur de P_1 ; en imposant une pente *a priori*, on pouvait faire une mesure de capacité en repérant la position dudit curseur qui permettait d'obtenir cette pente. Quand le condensateur C avait des

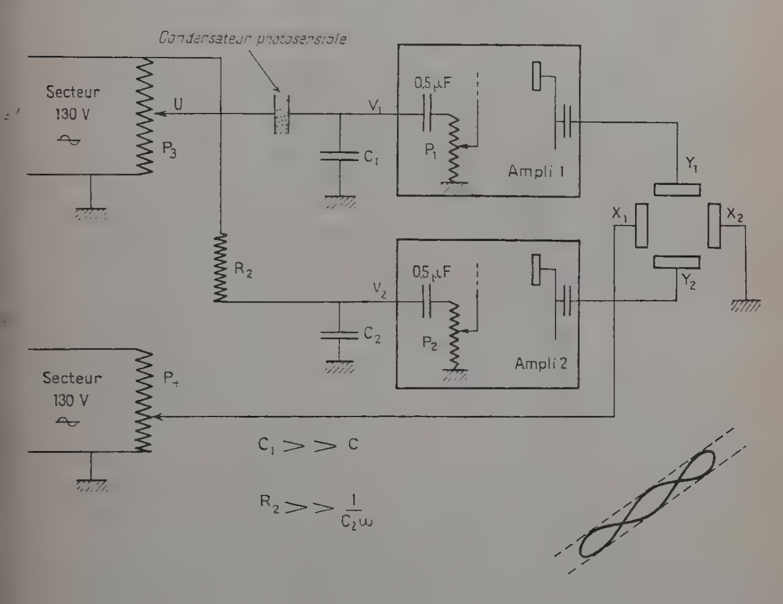


Fig. 21.

pertes, mais qu'on pouvait définir un angle de perte, on pouvait encore obtenir une droite en agissant sur P_2 : on pouvait évaluer les pertes d'après la position du curseur de ce potentiomètre. Dans certains cas (anomalie diélectrique), on ne pouvait plus « compenser » les pertes ; pour une certaine position du curseur de P_2, la figure qui apparaissait sur l'écran prenait alors l'aspect d'un cycle d'hystérésis ; dans ce cas, nous avons pris pour capacité équivalente celle qui correspondait à la pente de la droite qui joignait les pointes du cycle ; pour évaluer les pertes, nous avons retenu la position du curseur de P_2 qui correspondait à une compensation moyenne (et donnait sur l'écran une figure telle que celle qui est reproduite à côté du schéma). Ce dispositif a été prévu pour fonctionner avec des *ddp* appliquées au condensateur C qui étaient comprises entre 0,2 et 800 volts environ. Bien entendu, la précision des mesures n'était acceptable que quand la capacité et les pertes étaient comprises entre certaines limites.

BIBLIOGRAPHIE

1. E. I. Adirovitch. — *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1949, **66**, 601.
2. J. Bardeen. — *Bell Syst. Techn. J.*, 1949, **28**, 428.
3. K. Birus. — *Naturwiss.*, 1941, **29**, 779.
4. E. Blechstein. — *Phys. Zeit.*, 1938, **39**, 212.
5. M. Borisov. — *C. R. Acad. Bulg. Sci.*, 1949, **2**, 33.
6. T. P. J. Botden. — Thèse. Utrecht, 1952.
7. C. J. F. Böttcher. — *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1945, **64**, 47.
8. C. J. F. Böttcher. — Theory of electric polarization. Elzevier, 1952.
9. R. C. Breckenridge. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 1959.
10. R. C. Breckenridge. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 913.
11. A. G. Brüggeman. — *Ann. Physik*, 1935, **24**, 636.
12. R. H. Bube. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 633 et **83**, 393.
13. W. C. Carter, M. Magat, W. C. Schneider, C. P. Smyth. — *Trans. Far. Soc.*, 1946, **42** A, 213.
14. K. S. Cole, R. H. Cole. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 341.
15. D. Curie. — *J. Phys. Rad.*, 1950, **11**, 179 ; Thèse, Paris 1952.
16. D. Curie. — *J. Phys. Rad.*, 1953, **14**, 510 et 672.
17. J. Curie. — Thèse. *Ann. Phys. Chim.*, t. b., 1889.
18. M. Curie. — Fluorescence et phosphorescence. Paris, 1946.
19. Mme R. Dalbert. — *Rev. gén. Electr.*, 1953, **62**, 237 ; *J. Chim. Phys.* 1953, **50**, 329.
20. P. Debye. — Polar molecules. New-York, 1929.
21. P. Debye. — *Phys. Zeit.*, 1934, **35**, 101.
22. De Groot. — *Physica*, 1946, **12**. 402.
23. G. Destriau. — *Phil. Mag.*, 1947, **7-38**, 700, 774 et 880.
24. J. J. Dropkin. — The dielectric properties of photoconducting phosphors. Polytechnic Institute of Brooklyn, N6 onr-26312, 1952.
25. J. J. Dropkin, P. P. Ewald. — Photoconduction in phosphors. Polytechnic Institute of Brooklyn. N6 onr-26313, 1953.
26. M. Freymann, R. Freymann. — *J. Phys. Rad.*, 1952, **13**, 589.
27. M. Freymann, R. Freymann. — *J. Phys. Rad.*, 1953, **14**, 203.
28. H. Fricke. — *Phys. Rev.*, 1924, **24**, 574.
29. H. Fröhlich. — Theory of dielectrics. Oxford, 1949.
30. G. F. J. Garlick. — Luminescent materials. Oxford, 1949.
31. G. F. J. Garlick. — *Brit. J. appl. Phys.* Suppl. n° 4 S85, 1955.
32. G. F. J. Garlick, A. F. Gibson. — *Proc. Roy. Soc.*, 1947, A **188**, 485
33. G. F. J. Garlick, A. F. Gibson. — *Proc. phys. Soc.*, 1949, A **62**, 731.
34. G. F. J. Garlick, M. H. F. Wilkins. — *Proc. Roy. Soc.*, 1945, A **184** 408.
35. J. H. Gisolf. — *Physica*, 1939, **6**, 84 et 918.
36. F. Goos. — *Ann. Physik*, 1939, **34**, 77.
37. B. Gudden, R. W. Pohl. — *Zeit. Physik*, 1920, **1**, 365.
38. P. Guillery. — *Ann. Physik* (5), 1932, **14**, 216.
39. R. Guillien. — *Ann. Physique*, 1941, **16**, 205.
40. R. Guillien. — *Cah. Physique*, 1942, **11**, 17.
41. A. Helaine, S. Le Montagner, J. Le Bot. — *C. R. Acad. Sci.*, 195 **232**, 403.

42. J. Herweg. — *Zeit. Phys.*, 1923, **16**, 23.
43. J. Herweg. — *Zeit. Phys.*, 1923, **16**, 29.
44. R. Jouaust. — Les diélectriques solides. Paris, 1949.
45. H. Kallmann, B. Kramer. — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 91.
46. H. Kallmann, B. Kramer, A. Perlmutter. — *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 700.
47. C. Kittel. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 458.
48. C. C. Koops. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 121.
49. H. W. Leverenz, D. O. North. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 930.
50. K. Lichtenecker. — *Phys. Zeit.* 1918, **19**, 374.
51. W. Low, A. E. Braun, I. T. Steinberger. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1954, **44**, 88.
52. J. R. MacDonald. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 381.
53. J. R. MacDonald. — *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 364.
54. J. R. MacDonald. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 412.
55. K. G. MacKay, K. B. MacAfee. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1079.
56. M. Mandel. — *Physica*, 1951, **17**.
57. B. T. Matthias, J. P. Remeika. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 727.
58. J. C. Maxwell. — Electricity and magnetism. Oxford, 1873.
59. N. F. Mott, R. W. Gurney. — Electronic processes in ionic crystals. Oxford, 1940.
60. L. Onsager. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1486.
61. P. Pringsheim. — Fluorescence and phosphorescence. New-York, 1949.
62. J. T. Randall. — *Trans. Far. Soc.*, 1939, **35**, 2.
63. J. T. Randall, M. H. F. Wilkins. — *Proc. Roy. Soc.*, 1945, A **184**, 347.
64. J. T. Randall, M. H. F. Wilkins. — *Proc. Roy. Soc.*, 1945, A **184**, 390.
65. S. Roberts. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1952, **42**, 850.
66. S. Roberts. — *Bull. Am. phys. Soc.*, 1953, **28**, 35.
67. J. Roux. — *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 2492.
68. J. Roux. — *J. Phys. Rad.*, 1954, **15**, 176.
69. J. Ruamps. — Dipl. Et. Sup., Paris, 1948.
70. F. Seitz. — *Trans. Far. Soc.*, 1939, **35**, 84 et 89.
71. F. Seitz. — Théorie moderne des solides. Paris, 1949.
72. A. W. Smith, J. Turkevitch. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 857.
73. E. Stoecker. — *Zeit. Physik*, 1920, **2**, 236.
74. J. C. Van Vessem, J. M. Bijvoet. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1948, **67**, 191.
75. A. Völkl. — *Ann. Physik*, (5), 1932, **14**, 193.
76. K. W. Wagner. — *Arch. Elektrotechnik*, 1914, **2**, 371.
77. L. Wesch. — *Ann. Physik*, (5), 1941, **40**, 249.
78. R. Wilde. — *Zeit. Physik*, 1923, **15**, 550.
79. J. Yamaguchi, T. Miyauchi, H. Mori. — *J. phys. Soc. Jap.*, 1952, **7**, 171.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MÉCANISME DE L'ÉLECTROLYSE

Par M. BALKANSKI

PREMIÈRE PARTIE

Surtension du cuivre dans ses différents sels.

Généralités.

Les théories de l'électrolyse, en général et spécialement de l'élec tro-déposition sont nombreuses et d'inspirations différentes. A travers ce grand matériel bibliographique nous devons prendre un guide nous appuyer sur une conception qui nous permette de classer et d discuter de manière critique les acquisitions antérieures. Nous allon considérer la théorie de la surtension de R. Audubert qui nou semble expliquer le plus grand nombre de faits et avec le plus d rigueur et de précision.

Les origines de la théorie de la surtension se rapportent à un tra vail présenté à la Société de Chimie physique en 1924 (4).

Plus tard, dans une théorie générale de la décharge des ions R. Audubert (5) remarque que, si les ions obéissent à la répartition d Boltzmann, on peut obtenir une formule générale en tenant compt non seulement de la décharge mais aussi de la réaction d'ionisation Dans ces conditions l'intensité du courant est la différence par unit de temps entre le nombre des ions déchargés et le nombre des atome passant à l'état d'ions. On a ainsi :

$$I = k[M^+]e^{-\frac{W-\alpha F v}{RT}} - k'[M^+]e^{-\frac{W'+\beta F v}{RT}}.$$

En introduisant la surtension $\eta = v - v_0$, cette équation devient :

$$I = k[M^+]e^{-\frac{W}{RT}} e^{\frac{\alpha F}{RT}(\eta + v_0)} \left[1 - e^{-\frac{(\alpha+\beta)F\eta}{RT}}\right].$$

[1] Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques, soutenue l 23 novembre 1954.

Cette théorie a reçu de nombreuses vérifications expérimentales (6), elle a été développée et confirmée dans un travail plus récent par M. Bonnemay (13).

Volmer (52) a fait aussi une théorie de la surtension de l'hydrogène où il introduit la notion d'énergie d'activation et de coefficient de transfert sans faire intervenir le phénomène de retour.

En considérant le potentiel réversible d'oxydo-réduction d'une électrode inerte, J. A. V. Butler (15) a établi dès 1924, par un raisonnement différent, une théorie cinétique du potentiel électro-chimique. Ensuite cet auteur (16) a donné une théorie de la surtension de l'hydrogène en s'appuyant sur les conceptions de Gurney (33) qui applique les principes de la mécanique quantique à la vitesse de transfert des électrons.

Pour expliquer la surtension, Frumkin (30) considère aussi le transfert d'ions vers l'électrode et la décharge par les électrons du métal. Il arrive à l'équation de Tafel en affectant d'un facteur α le travail de la surtension. Bowden (14) arrive tout de suite à cette équation en supposant que l'énergie d'activation nécessaire est W en l'absence de surtension, donc $W - \alpha\eta F$ avec surtension.

Récemment Mlle Sutra (51) a donné une théorie de la surtension de l'hydrogène en admettant la conception de E. Darmois (22) sur l'ion H^+ solvaté. Si la variation totale de l'énergie libre entre l'état initial, proton « en cage » dans la solution, et l'état excité, proton « sec » dans le métal est :

$$\Delta F = (-\eta - v_0)F - W_0 + W(\theta) + H - I$$

en négligeant la réaction inverse et en appliquant la théorie de la vitesse absolue de la réaction, on trouve pour le courant cathodique :

$$i = \frac{kT}{h} e \times \exp.\left(\frac{(\eta + v_0)F + W_0 + W(\theta) - H + P}{RT}\right)[C_1].$$

Il nous paraît intéressant d'appliquer la théorie de la vitesse absolue de la réaction (27) aux processus de décharge des autres ions.

Si a_+ est l'activité de l'ion, et α la portion de potentiel qui s'exerce entre l'état activé et l'électrode (v_0 est le potentiel entre l'électrode et l'état stable, les ions en solution) le potentiel αv_0 va faciliter la réaction de décharge. La variation de l'énergie libre étant $\alpha v F$ la vitesse de la réaction de décharge s'écrit :

$$v_1 = a_+ k_1 e^{\frac{\alpha v_0 F}{RT}}$$

et la vitesse de la réaction inverse, d'ionisation est :

$$v_2 = k_2 e^{\frac{-(1-\alpha)F v_0}{RT}}.$$

On sait qu'à l'absence de tout facteur extérieur, tel que le potentiel d'électrode, la vitesse spécifique k_1 du processus de décharge peut s'écrire (55) comme pour les phénomènes chimiques

$$k_1 = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F}{RT}}$$

où ΔF est l'énergie libre du processus d'activation.

Dans une électrolyse ordinaire lorsqu'une intensité de courant donnée traverse l'électrode, la vitesse de la réaction directe (décharge) prédomine. Le courant qui passe est donné par l'équation :

$$I_c = \varepsilon a_+ \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F}{RT}} e^{\frac{\alpha v F}{RT}}.$$

Si nous considérons aussi le courant inverse, courant anodique :

$$I_a = \varepsilon \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F}{RT}} e^{-\frac{\beta v F}{RT}} \qquad \beta = 1 - \alpha$$

le courant qui traverse l'électrolyte s'écrira donc :

$$I = I_c - I_a = \varepsilon \frac{kT}{h} \left(a_+ e^{-\frac{\Delta F - \alpha v F}{RT}} - e^{-\frac{\Delta F + \beta v F}{RT}} \right).$$

Pour un courant relativement élevé, on peut toujours négliger le processus inverse et écrire le courant cathodique sous la forme :

$$I = \varepsilon a_+ \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F - \alpha v F}{RT}}.$$

Nous pouvons évaluer la variation de l'énergie libre en considérant l'état initial et l'état final du système. L'état initial est l'ion métallique solvaté à l'intérieur de la solution, l'état final est l'atome métallique rangé sur le réseau cristallin. L'ion solvaté se trouvant au voisinage de l'électrode échappe à la cage de son complexe de solvatation et met en jeu l'énergie d'hydratation H. Pour que la décharge de l'ion « sec » soit effectuée il est nécessaire de fournir une énergie d'activation W_0 et lorsque l'atome pénètre dans le réseau cristallin, il dégage l'énergie A. A est identique à l'énergie de sublimation du système et dépend du métal. La variation totale d'énergie libre entre les deux états est alors :

$$\Delta F = H + W_0 - A.$$

Gurney décompose l'énergie d'activation de la décharge de l'ion « sec » en :

I : énergie de combinaison de l'ion plus l'électron,

φ : énergie d'arrachement de l'électron de l'électrode, c'est-à-dire l'affinité électronique du métal.

En portant cette valeur dans l'équation qui nous donne le courant cathodique, nous avons :

$$I = \varepsilon a_+ \frac{kT}{h} e^{-\frac{H+W_0-A-\alpha v F}{RT}}.$$

Si nous voulons introduire ici la surtension qui est définie par $\eta = v - v_0$ nous devons remplacer v par $\eta + v_0$. L'équation du courant cathodique devient :

$$I = \varepsilon a_+ \frac{kT}{h} e^{-\frac{H+W_0-A}{RT}} e^{\frac{\alpha F}{RT}(\eta+v_0)}.$$

En écrivant le logarithme népérien de l'équation précédente, nous pouvons obtenir une expression qui nous donne la surtension en fonction du courant cathodique :

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \mathrm{Log}\, i + \frac{1}{\alpha F}(H + W_0 - A) - v_0 - \frac{RT}{\alpha F} \mathrm{Log}\, \varepsilon \frac{kT}{h} - \frac{RT}{\alpha F} \mathrm{Log}\, a_+.$$

Comme $v_0 = \frac{RT}{F} \mathrm{Log} \frac{[M+]_0}{[M+]}$, et le terme $\frac{RT}{\alpha F} \mathrm{Log} \frac{kT}{h}$ étant une constante nous pouvons écrire :

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \mathrm{Log}\, i - K + \frac{1}{\alpha F}(H + W_0 - A) - \frac{RT}{F} \mathrm{Log} \frac{[M+]_0}{[M+]} - \frac{RT}{\alpha F} \mathrm{Log}\, [M^+].$$

On peut, en première approximation, admettre que l'énergie d'activation W_0 est négligeable devant H ; A étant un facteur dépendant uniquement de l'électrode elle-même, il est possible dans ces conditions de soumettre la relation précédente au contrôle de l'expérience.

Pour se faire une idée de la manière dont un ion passe de la solution sur l'électrode, sous l'action d'un champ électrique outre la nature physique du complexe solvaté il nous faut connaître encore les conditions énergétiques pour que l'ion en solution se débarrasse de son eau de solvatation. L'ion solvaté passe ainsi à l'état d'ion « sec » qui ensuite s'incorpore sur l'électrode métallique par échange électronique.

De nombreux auteurs ont considéré l'importance de la solvatation quand il s'agit d'évaluer l'énergie d'activation dans la décharge des ions. R. Audubert encore en 1942 indique dans sa théorie de la surtension que la décharge des ions doit s'accompagner d'un phénomène de déshydratation qui exige une dépense d'énergie :

$$M(H_2O)_n + \eta\theta \rightarrow M + nH_2O.$$

Dans les nombreuses vérifications de cette théorie, on a toujours mis l'accent sur l'importance de l'hydratation des ions dans l'électrolyse.

Si l'on trace les courbes de surtension, certains métaux, tels que le cuivre et l'argent, présentent pour une valeur donnée de la surtension η_∞ une intensité infiniment grande. Cet accroissement brusque ne peut en aucune manière être attribuable à une décharge successive caractéristique d'un deuxième ion, comme cela s'obtient dans bien des cas. D'autre part, les valeurs de surtension limite η_∞ du cuivre précèdent nettement l'apparition du phénomène de diffusion, si bien que cette surtension limite est une grandeur importante propre à la décharge même de l'ion.

Parmi les auteurs qui ont observé cette surtension limite, M. Bonnemay (13), qui, dans un travail ayant pour but la vérification de la théorie de la surtension de R. Audubert, mentionne qu'à des densités de courant assez importantes, on constate qu'à partir d'une certaine valeur de l'intensité la surtension n'augmente plus. Les courbes énergie potentielle-distance donnent une image de la signification physique de ce fait.

Etant donné que la surtension limite est caractéristique du sel à partir duquel se fait le dépôt électrolytique et qu'elle dépend des facteurs électrochimiques, il nous a paru intéressant d'entreprendre l'étude systématique qui, jusqu'à ce jour, à notre connaissance n'a pas été faite.

Étude expérimentale de la surtension du cuivre.

Pour étudier la variation de la surtension en fonction de la densité de courant nous avons effectué, sur le montage classique d'opposition, des mesures de potentiel d'une électrode de cuivre par rapport à l'électrode au calomel prise comme électrode de référence. Pour chaque mesure de potentiel nous avons attendu l'équilibre. Nous nous sommes assurés que cet équilibre persistait pendant plusieurs heures, il a fallu parfois des journées pour atteindre cet équilibre. Chacune des courbes expérimentales est tracée à température rigoureusement constante. A cet effet les cellules d'électrolyse sont maintenues dans un thermostat à air dont l'alimentation est réglée par un servocontact sensible et un thermomètre à contact précis au centième de degré. Etant donnée la lenteur avec laquelle s'établit le potentiel d'équilibre nous avons été amené à envisager la possibilité de faire plusieurs électrolyses à la fois. Dans ce but nous avons construit le montage qui nous a permis de travailler de façon simultanée sur 12 cellules d'électrolyse. Chaque cellule était alimentée individuellement et de façon continue. Pour mesurer le courant qui passait à travers chaque cellule un galvanomètre mural A. O. I. P. (sensi-

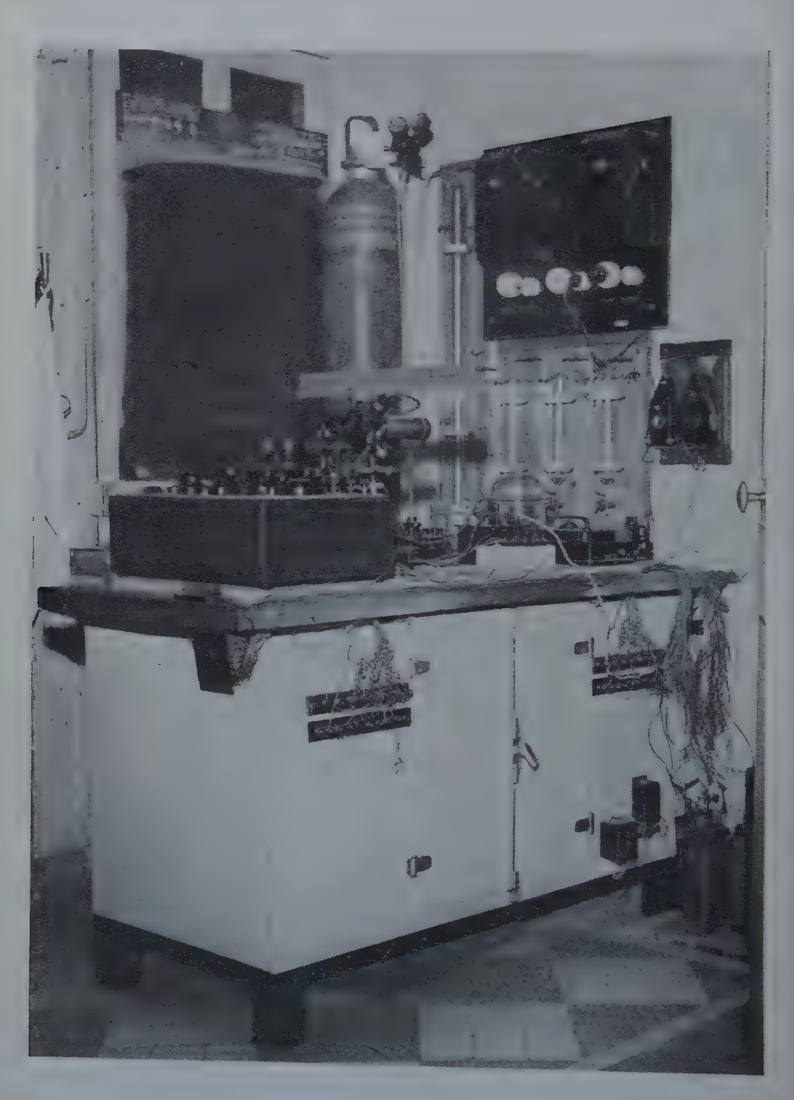


Fig. 2.

SCHÉMA DU MONTAGE D'OPPOSITION

5 K Ω

10^6 Ω

Accus

POTENTIOMÈTRE

DÉTAIL D'UN POTENTIOMÈTRE

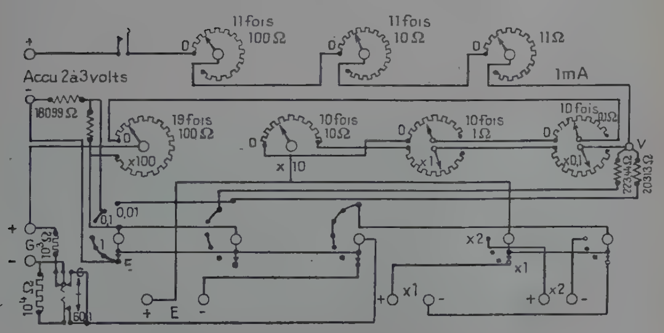


Fig. 1.

bilité $3{,}2.10^{-9}$ A/mm) était branche en série au moyen d'un dispositif comprenant un commutateur multiple et un inverseur à lames. Les mesures de potentiel sont faites au moyen d'un potentiomètre A. O. I. P. Bien que dans certains cas nous avons une sensibilité de plusieurs millimètres, sur la règle graduée, placée à 1 m du galvanomètre de zéro, pour 1/10 de millivolt nous devons considérer que la précision de nos mesures de potentiel est de $\pm$ 1 mV, parfois, la résistance de la cellule étant grande, l'erreur peut atteindre $\pm$ 5 mV. Un commutateur multiple permet de brancher chacune des 12 cellules et le calomel qui lui correspond sur le potentiomètre pour effectuer la mesure du potentiel d'une des électrodes, la cathode dans le cas présent.

Une vue de l'ensemble du montage est donnée sur la figure 2.

Surtension du cuivre en solution de $CuSO_4$.

Les tentatives pour faire une étude de la surtension du cuivre en solution de sulfate sont nombreuses et il ne nous semble pas qu'il y en ait jusqu'à ce jour qui soit définitive. Les différents auteurs envisagent des réactions d'équilibre, plus ou moins compliquées, entre l'ion cuivreux et l'ion cuivrique et cherchent à déterminer le mécanisme de l'électrolyse en fonction de ces réactions. Notre étude n'aura qu'un caractère qualitatif à cet égard et nous ne nous bornerons qu'à signaler quelques gros effets caractéristiques.

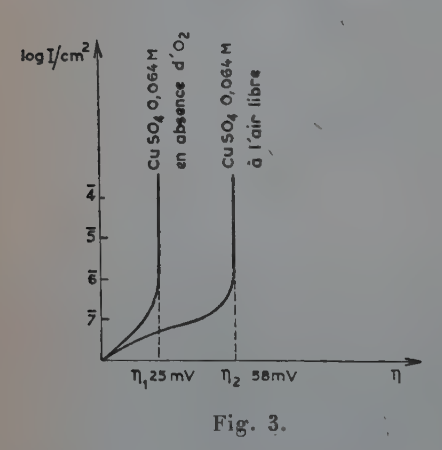


Fig. 3.

Lorsqu'on trace la courbe de surtension en fonction de la densité de courant (7) on remarque que dans un domaine précédant l'intervention du phénomène de diffusion, on observe un relèvement brusque de la courbe de densité en fonction de la surtension. Lorsque nous travaillons à l'air libre et qu'aucune précaution n'est prise pour maintenir constante l'atmosphère de la cellule électrolytique le tracé de la courbe surtension-densité de courant montre que la surtension limite est de 58 mV environ.

Nous avons essayé de travailler aussi sous atmosphère d'azote dans des cellules spécialement conçues pour cette étude. Un débit constant

est maintenu dans les compartiments anodique et cathodique. L'azote pur « R » avant de parvenir dans la cellule électrolytique est purifié par barbotage dans une colonne de 1,50 m d'hydrosulfite de sodium, puis successivement dans des colonnes contenant de l'eau distillée + de la soude, de l'eau distillée et une solution de $CuSO_4$ 0,064 M. Lorsqu'on construit la courbe de surtension-densité de courant, toutes ces précautions étant prises, la remontée de la courbe (η_∞) se trouve à 25 mV. Nous voyons donc qu'il y a une grande différence entre les expériences effectuées sous azote purifié et à l'air libre.

Si nous essayons d'appliquer à ce phénomène la relation précédemment écrite, nous voyons que pour une densité de courant donnée en faisant les expériences, d'une part à l'air libre, d'autre part sous azote, nous avons :

$$I = \varepsilon a_{Cu^{++}}^{air} K e^{-\frac{H_1 + W_0 - A}{RT}} e^{-\frac{\alpha F}{RT}(\eta_1 - E_{éq_1})}$$

$$= \varepsilon a_{Cu^{++}}^{N_2} K e^{-\frac{H_2 + W_0 - A}{RT}} e^{\frac{\alpha F}{RT}(\eta_2 - E_{éq_2})}.$$

En écrivant le logarithme népérien et en effectuant les opérations, nous obtenons :

$$\eta_1 - \eta_2 = \frac{1}{\alpha F}(H_1 - H_2) - \frac{RT}{\alpha F} \operatorname{Log}_e \frac{a_{Cu^{++}}^{air}}{a_{Cu^{++}}^{N_2}} + (E_{éq_2} - E_{éq_1})$$

et finalement :

$$\eta_1 - \eta_2 \sim \frac{1}{\alpha F}(H_1 - H_2).$$

L'énergie d'activation de la décharge de l'ion Cu « sec » étant la même dans les deux cas, ainsi que l'énergie de pénétration de l'atome Cu dans le réseau cristallin, nous voyons que la différence de la surtension limite serait due surtout à la différence de l'énergie de désolvatation de l'ion cuivrique et de l'ion cuivreux. Il est très probable que lorsque nous travaillons en présence d'oxygène l'équilibre entre l'ion cuivreux et l'ion cuivrique est déplacé vers l'ion cuivrique Cu^{++} et par contre lorsqu'on fait barboter l'azote purifié l'équilibre est déplacé vers l'ion cuivreux Cu^{+} d'autant plus que l'azote qui passe par l'hydrosulfite entraîne du réducteur dans la cellule d'électrolyse. Nous avons donc dans l'un des cas prédominance de la décharge de l'ion cuivreux et dans l'autre de l'ion cuivrique.

Les relations que l'on peut écrire entre les ions cuivriques et cuivreux sont les suivantes :

(1) $Cu \rightleftarrows Cu^{+} + \theta$ avec $E_0 = 0{,}522$ V

le potentiel de l'électrode serait donné par :

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \text{Log } a_{Cu^+} - \eta$$

en prenant pour η la valeur de la surtension limite de CuSCN à 25° (44), nous obtenons $E = 0{,}304$ V :

(2) $$Cu \rightleftarrows Cu^{++} + 2\theta \qquad \text{avec } E_0 = 0{,}344 \text{ V}$$

avec η_∞ mesuré dans $CuSO_4$ à l'air libre on obtient $E = 0{,}238$ V :

(3) $$Cu^+ \rightleftarrows Cu^{++} + \theta \qquad \text{avec } E_0 = 0{,}180 \text{ V}$$

(4) $$Cu + Cu^{++} \rightleftarrows 2Cu^+ \qquad \text{avec } E_0 = 0{,}360 \text{ V}$$

Comme le processus qui apparaît le premier est toujours celui dont le potentiel est le plus positif, entre les relations (1) et (2) celle qui aurait lieu serait probablement (1) dans le sens de la décharge des ions Cu^+ dans le cas où il en existerait dans la solution. Il faut en outre signaler que la réaction de dismutation peut également intervenir, malheureusement il est difficile de prévoir le sens de son influence. En effet, le rendement de 100 p. 100 observé pourrait être partagé entre la décharge directe, moins probable cependant, et la réaction :

$$2Cu^+ \rightarrow Cu + Cu^{++}.$$

Dans le cas où le rendement serait inférieur à 100 p. 100 ; on pourrait également considérer la décharge des ions H^+.

En admettant la possibilité de la décharge des ions Cu^+ on pourrait expliquer la différence de surtension limite dans les courbes de surtension attribuables respectivement à Cu^+ et Cu^{++} par la différence de l'hydratation des deux ions. En effet étant donné la différence de charge des deux ions et la différence du champ créé dans leur voisinage il y aurait lieu à penser que ces deux ions sont différemment hydratés. La différence des deux surtensions limites pourrait donc être exprimé par la différence des énergies de désolvation des deux ions :

$$\eta_{Cu^{++}} - \eta_{Cu^+} \sim \frac{1}{\alpha F}(H_{Cu^{++}} - H_{Cu^+}).$$

Etude de la surtension avec une électrode à goutte.

Lorsqu'on mesure un potentiel avec une électrode fixe la seule valeur acceptable est celle obtenue quand le potentiel reste stable pendant un temps suffisamment long. Dans ce cas seulement on peut parler de reproductivité de mesures.

Dans l'étude de la surtension des sels de cuivre le potentiel de la

plaque de cuivre, qui sert de cathode évolue lentement avant de se fixer à une valeur stable. Entre les nombreuses réactions qui peuvent se produire entre la plaque de cuivre et la solution, la plus importante est certainement l'oxydation que l'on ne peut éviter même avec toutes les précautions requises lorsqu'on travaille à l'abri de l'O_2 de l'air.

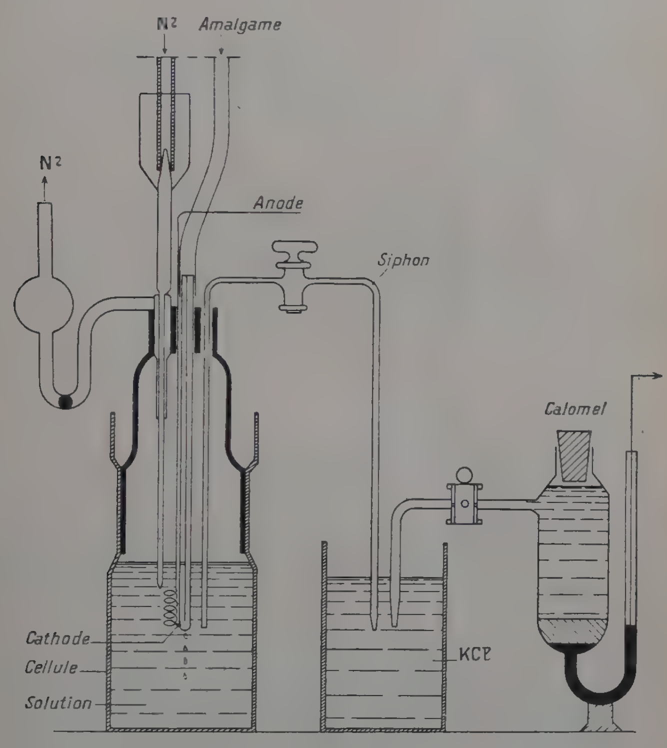


Fig. 4.

Dans la recherche d'une méthode qui permettrait de diminuer au maximum les difficultés pour atteindre la stabilité du potentiel de l'électrode et la parfaite reproductibilité des mesures, nous avons adopté l'électrode à goutte soit de mercure pur soit d'amalgame.

Le dispositif adopté est le suivant :

Une poire qui contient la quantité suffisante de mercure ou d'amalgame aboutit dans un tube capillaire où s'écoule le mercure et constitue la cathode. L'anode est constituée d'un fil de cuivre électrolytique préalablement poli dans un bain phosphorique et gardé sous eau distillée. Le contact avec l'électrode à calomel saturé est obtenu par l'intermédiaire d'un pont liquide. Le barbotage d'azote est réalisé par

le dispositif représenté sur la figure 4. Il permet en même temps l'échappement par un orifice où une goutte de mercure empêche l'entrée de l'air.

Le récipient qui contient la solution où plongent les électrodes est fermé par un rodage de façon à éviter tout contact avec l'atmosphère.

L'amalgame aussi, est préparé dans des récipients spéciaux en atmosphère d'azote avec une densité de courant de 5 A/cm². La solution de sulfate de cuivre est préparée de façon à ce qu'elle contienne une quantité de cuivre telle qu'elle soit $CuSO_4 \frac{M}{2}$. L'anode est constituée d'une barre de cuivre électrolytique entouré d'une gaine de protection en papier-filtre.

L'amalgame ainsi obtenu à la cathode est utilisé immédiatement après sa préparation étant toujours recouvert de la solution mère.

Cette méthode nous permet très aisément de construire de nombreuses courbes parfaitement reproductibles et d'entreprendre l'étude de l'influence de la température afin de pouvoir calculer les énergies d'activation des systèmes étudiés.

Influence de la température et de la nature de l'électrode.

Détermination de l'énergie d'activation relative. — L'influence de la température sur les phénomènes de surtension s'exprime presque dans tous les cas par une diminution de la surtension c'est-à-dire par un déplacement de la courbe de surtension en fonction de la densité du courant vers le haut du graphique. Le tracé des courbes pour les différentes températures nous offre un moyen de déterminer les énergies d'activation.

En appliquant la théorie de la surtension de R. Audubert nous avons une méthode pour calculer aisément l'énergie d'activation relative dépendant du système de référence. De nombreuses déterminations ont été faites en s'appuyant sur cette théorie. Le tableau qui suit donne quelques-unes des valeurs obtenues.

Cu^{++} sur amalgame 1 p. 100 dans $CuSO_4$ 0,1 N . . .	W = 4 500 cal (12)
Co^{++} dans $CoSO_4$ N . . .	W = 14 200 cal (5)
OH^- dans NaOH 1 N . . .	W = 8 300 cal
N_3^- dans NaH_3 1 N . . .	W = 12 700 cal

Comme nous l'avons écrit précédemment, dans le cas où on peut négliger le processus d'ionisation l'équation qui donne le courant cathodique s'écrit :

$$I = \varepsilon a_+ \frac{kT}{h} e^{-\frac{H + W_0 - A}{RT}} e^{\frac{\alpha F}{RT}(\eta + v_0)}.$$

Il est difficile de donner une valeur bien précise au terme v_0 qui exprime le potentiel d'équilibre de l'électrode par rapport à la solution dans laquelle elle est trempée lorsque la surtension est nulle. Ce potentiel est mesuré par rapport à un système de référence, dans notre cas l'électrode à calomel saturé et varie avec la nature et la concentration de l'électrolyte, avec le degré de pureté de l'électrode ainsi qu'avec la température. Dans les calculs nous allons prendre une valeur empirique approchée obtenue par mesure directe.

Pour calculer l'énergie d'activation totale $W = H + W_0 - A$, qui intervient dans la décharge d'un ion nous devons prendre la dérivée de l'expression :

$$(\text{Log I})_0 = \text{Log}\, \varepsilon a_+ K - \frac{W}{2{,}3RT} + \frac{\alpha F v_0}{2{,}3RT}$$

par rapport à la température.

$(\text{Log I})_0$ est l'ordonnée du point de rencontre de la partie linéaire de la courbe de surtension avec l'axe des ordonnées : c'est la valeur qui correspond à $\eta = 0$.

Nous avons donc :

$$\text{Log}\, \frac{I_0}{\varepsilon a_+ K} = -\frac{W}{2{,}3RT} + \frac{\alpha F v_0}{2{,}3RT}$$

$$\frac{d}{dT}\left[\text{Log}\, \frac{I_0}{\varepsilon a_+ K}\right] = \frac{W}{2{,}3RT^2} + \frac{\alpha F}{2{,}3R}\left[-\frac{v_0}{T^2} + \frac{I}{T}\frac{dv_0}{dT}\right]$$

ce qui donne :

$$W = 2{,}3RT^2\left[\frac{d\,(\text{Log I}_0)}{dT} - \frac{d\,(\text{Log}\, \varepsilon a_+ K)}{dT}\right] + \alpha F\left(v_0 - T\,\frac{dv_0}{dT}\right).$$

Nous sommes obligés d'admettre dans ce calcul que l'énergie d'activation ne varie pas avec la température ce qui n'est pas rigoureusement exact, mais on peut toujours considérer que les variations sont faibles. D'autre part, il est évident qu'il faut expliciter le terme $d\,(\text{Log}\, \varepsilon a_+ K)$ où a_+ qui est l'activité de l'ion qui intervient dans le processus de décharge, varie avec la température ; mais le coefficient de cette variation étant faible, nous pouvons considérer ce terme comme indépendant de la température et négliger en outre le terme $\frac{dv_0}{dT}$.

La valeur de W que l'on obtient est malheureusement subordonnée au système de référence, dans notre cas l'électrode au calomel saturé et l'on n'obtient de cette façon qu'une valeur relative.

Pratiquement la détermination de l'énergie d'activation se fait par une méthode graphique. Les courbes de surtension en fonction de la densité de courant nous permettent par extrapolation pour $\eta = 0$

d'obtenir $(\text{Log I})_0$. En portant en abscisse $1/T$ et en ordonnée les valeurs correspondantes de :

$$Y = \text{Log} \frac{I_0}{T} - \frac{\alpha F v_0}{2,3RT}$$

on obtient des droites dont la pente représente $-\frac{W}{2,3R}$.

Influence de la nature de l'électrode sur la surtension du cuivre en solution de $CuSO_4$ (*). — Les solutions de sulfate de cuivre sont préparées avec des produits purs recristallisés et de l'eau bidistillée, dégazée par ébullition prolongée et gardée dans des récipients qui permettent un barbotage continu d'azote.

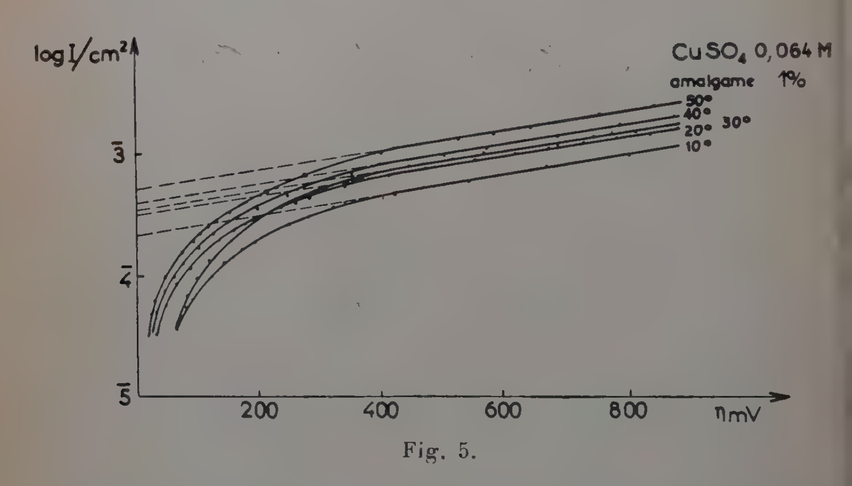


Fig. 5.

Comme cathode, nous avons employé de l'amalgame de cuivre à 1 p. 100 après avoir vérifié que, à partir d'une certaine teneur en cuivre, la concentration de l'amalgame n'a pas une influence notable sur les courbes de surtension. Les courbes $\text{Log I} = f(\eta)$ sont parfaitement reproductibles dans le domaine de surtension étudié. Nous nous sommes toujours arrêtés avant l'intervention du phénomène de diffusion : au delà d'une certaine intensité de courant il n'est plus possible de retrouver une valeur reproductible du potentiel, les résultats deviennent incohérents. Les courbes construites à partir des données expérimentales pour les différentes températures sont données sur le graphique ci-dessus :

Ces résultats nous permettent le calcul de l'énergie d'activation.

Après calcul on obtient : $W = 4\,000$ cal.

Il faut toujours admettre une erreur de quelques centaines de calo-

(*) Ces expériences ont été faites en collaboration avec M. Efenequer.

ries du fait des difficultés à déterminer exactement la pente des courbes expérimentales.

Nous avons repris exactement la même étude en employant comme électrode à goutte le mercure pur, distillé. Les courbes de l'intensité du courant en fonction de la surtension sont représentées sur le graphique suivant :

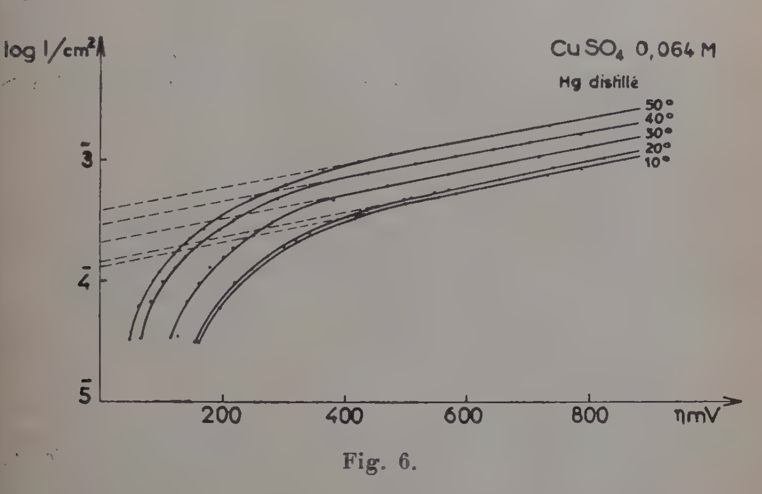


Fig. 6.

La valeur moyenne de W est dans ce cas 7 400 cal. Nous voyons une différence très nette avec celle obtenue lorsque la cathode est constituée par des gouttes d'amalgame à 1 p. 100 de cuivre toutes les autres conditions étant identiques.

Il ne pourrait pas être question d'attribuer cette différence à un écart entre les énergies d'activation de la désolvatation puisque les deux solutions sont identiques. Il est aussi peu probable qu'elle soit due à une différence dans les énergies d'échange électronique.

Il reste à considérer l'énergie A dégagée lorsque l'atome pénètre dans le réseau cristallin puisque A est identique à l'énergie de sublimation du système et dépend du métal.

Dans le cas du mercure, A serait l'énergie qui se dégage lorsqu'un atome pénètre dans l'arrangement compact des atomes du liquide. A a une signification analogue à celle qu'elle aurait dans le cas d'un métal cristallisé parce que le mercure a une structure compacte. En effet, le mercure donne trois anneaux sur le diagramme aux rayons X (19). Il obéirait donc aux résultats auxquels aboutit la théorie de Randall (47).

Si nous caractérisons par l'indice 1 tous les termes qui se rappor-

tent au cas d'électrode de mercure pur et par 2 ceux de l'électrode à amalgame, nous pouvons écrire :

$$W_1 - W_2 = (H_1 + Wo_1 - A_1) - (H_2 + Wo_2 - A_2) = A_2 - A_1$$

d'où :

$$A_2 - A_1 = 4\,200 - 7\,400 = -3\,200 \text{ cal.}$$

Il y a donc une différence très nette entre l'énergie qui se dégage lorsqu'un atome de cuivre pénètre dans le mercure pur ou bien lorsqu'il vient s'ajouter à un amalgame. Dans le deuxième cas l'énergie d'activation est bien inférieure ce qui a pour conséquence une surtension inférieure. Pour une même densité le courant ($I_1 = I_2$) les surtensions respectives sont :

$$\eta_1 = 0{,}620 \text{ V} \qquad \text{et} \qquad \eta_2 = 0{,}640 \text{ V}.$$

La différence entre les surtensions correspondrait à la différence entre les énergies d'activation et serait provoquée par la même cause c'est-à-dire la pénétration plus ou moins facile de l'atome de cuivre dans le mercure pur ou dans l'amalgame.

Influence de la concentration de l'électrolyte étudié.

Par des mesures de potentiel d'électrodes de cuivre plongées dans des solutions diluées de sulfate de cuivre, nous pouvons nous rendre compte dans quelle mesure la concentration en ions Cu^{++} influe sur la surtension et surtout sur la définition d'une surtension limite. Les concentrations étudiées s'échelonnent entre $CuSO_4$ M/10 et $CuSO_4$ M/1 000. Voici quelques courbes choisies parmi les nombreuses obtenues (voir p. 16).

La surtension limite dans le cas de $CuSO_4 \frac{M}{10}$ est $\eta_\infty = 58$ mV. Pour le $CuSO_4 \frac{M}{50}$ la courbe est analogue, la surtension limite se trouve seulement légèrement déplacée vers les plus grandes surtensions, mais ce phénomène tombe dans les limites d'erreur de l'expérience, vu que l'on ne peut pas prétendre, dans ce cas, mesurer le potentiel à moins de $\pm$ 5 mV. Parmi toutes les expériences on peut néanmoins faire une moyenne et prendre $\eta_\infty = 60$ mV. Les solutions de $CuSO_4 \frac{M}{100}$ ainsi que $CuSO_4 \frac{M}{150}$ donnent des résultats analogues, nous avons respectivement $\eta_\infty = 70$ mV et $\eta_\infty = 80$ mV.

A partir des concentrations $\frac{M}{300}$ les expériences commencent à être très imprécises et difficilement reproductibles il est rare que l'on puisse déterminer nettement un relèvement de la courbe. A mesure

que l'on augmente l'intensité la surtension continue à augmenter, la diffusion intervient rapidement.

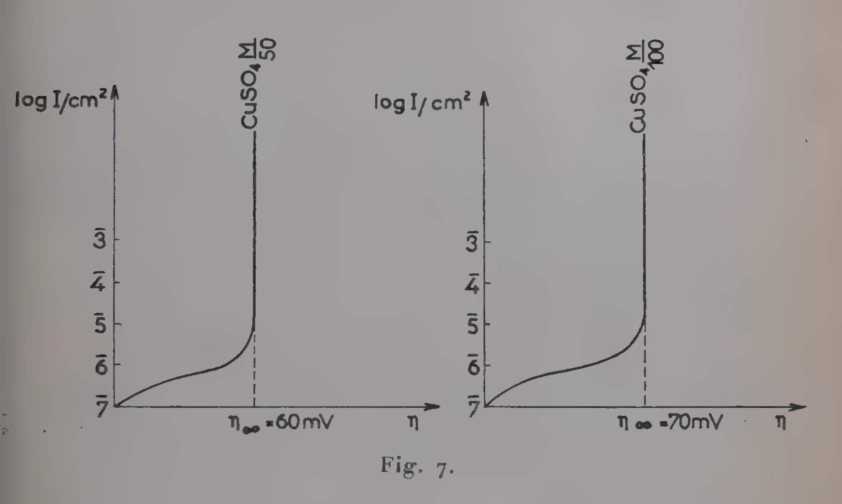


Fig. 7.

Nous avons adopté la méthode de l'électrode à goutte, méthode qui nous permet d'obtenir une plus grande précision dans la construction des courbes de surtension.

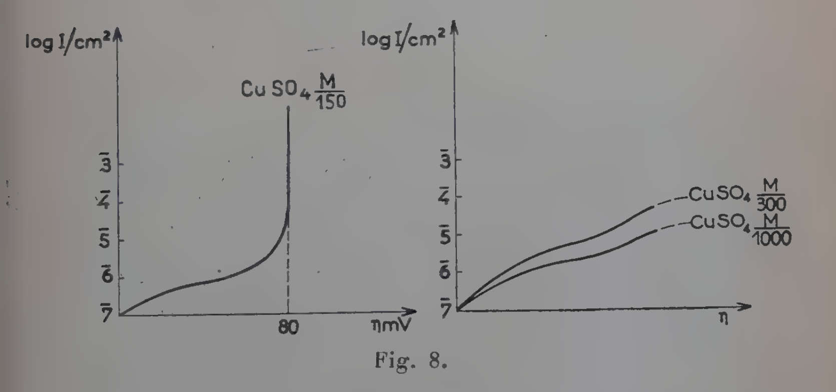


Fig. 8.

Des expériences analogues à celles exposées précédemment ont été entreprises pour des concentrations allant de 0,64 M jusqu'à 0,013 M. Les courbes obtenues expérimentalement sont données sur le graphique de la figure n° 9.

La partie rectiligne de chacune de ces courbes peut être prolongée

jusqu'à sa rencontre avec l'axe des ordonnées on obtient ainsi les valeurs de l'intensité I_0 pour une surtension nulle.

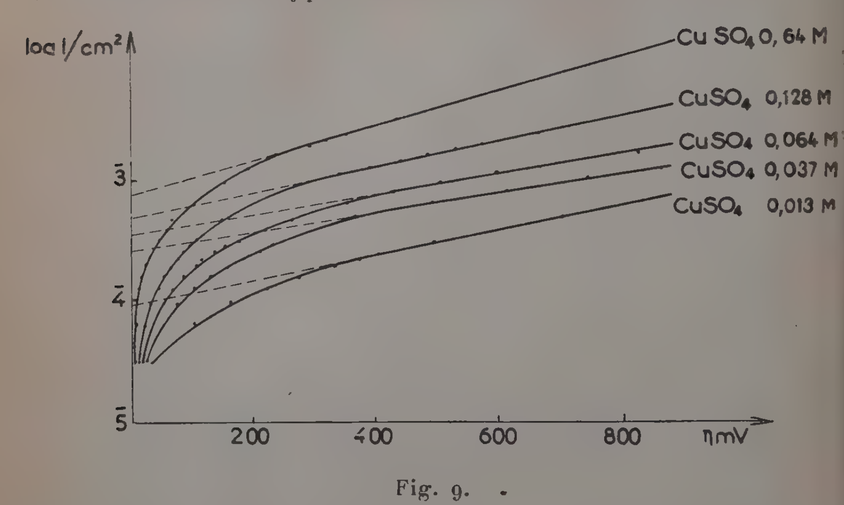


Fig. 9.

Si le courant cathodique est donné par l'équation :

$$I_0 = \varepsilon a_+ \frac{kT}{h} e^{-\frac{H+W_0-A}{RT}} e^{\frac{\alpha F}{RT}(\eta+v_0)}.$$

La courbe des intensités, pour les différentes concentrations doit être une droite en fonction de l'activité. Nous obtenons en effet des droites en traçant les courbes $I_0 = f(a_+)$ comme on le voit sur la figure 10.

Les valeurs de l'activité de l'ion Cu^{++} sont calculées d'après les coefficients d'activités de l'ion cuivre bivalent dans les solutions de son sulfaté données par Mlle M. Quintin (46).

On peut construire des graphiques analogues en prenant les intensités de courant, pour les différentes

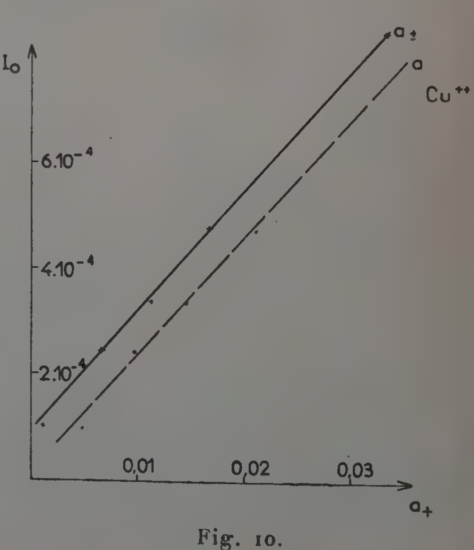


Fig. 10.

concentrations, correspondant à une surtension donnée. Les valeurs de l'intensité de courant seront donc celles données par les points d'intersection de chacune des courbes avec une parallèle à l'axe des ordonnées.

En portant ces valeurs en ordonnée et l'activité en abscisse, on obtient encore des droites ; ceci montre que l'équation proposée s'applique à toutes les surtensions étudiées.

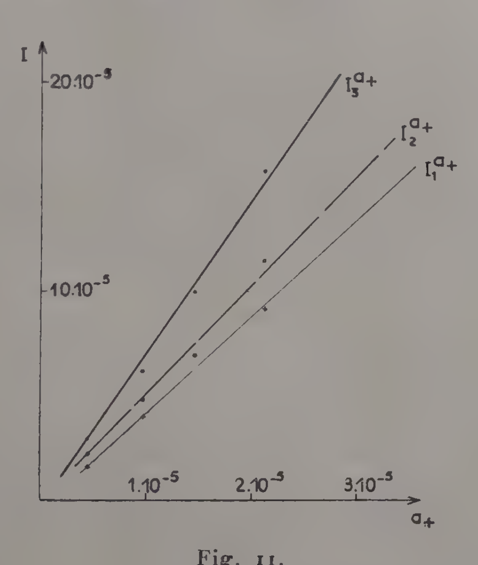


Fig. 11.

Sur la figure 9 on remarque une diminution très nette de la surtension à mesure que l'on augmente la concentration du sel. Cet abaissement de la surtension nous semble être dû à la diminution du degré d'hydratation de l'ion dans les solutions concentrées.

Dans le cas de certains sels de cuivre, nous avons constaté expérimentalement les variations de la solvatation avec la concentration. A mesure que l'on augmente la concentration du sel, le volume effectif du complexe solvaté diminue. Nous avons exprimé cette variation par l'équation (11) :

$$v = \frac{1}{0{,}0015}\left(B + \frac{A}{\sqrt{c}} - \frac{A}{2K}c^{3/2}\right).$$

C'est une loi générale qui exprime l'ensemble des faits connus. Il est naturel de penser qu'une diminution du volume effectif du

complexe solvaté va provoquer une diminution de l'énergie d'activation de la désolvatation et de ce fait une diminution de la surtension.

La diminution de la surtension est en effet très nette, elle est mise en évidence par les courbes données sur la figure 9. Nous avons, en outre, cherché à vérifier l'existence d'une variation de l'énergie d'activation. Dans ce but, nous avons construit les courbes de surtension du cuivre sur amalgame de cuivre à différentes températures et calcule les énergies d'activation relative correspondant à chaque système. Les valeurs obtenues sont conformes à ce que l'estimation du degré de solvatation nous laissait prévoir, c'est-à-dire que pour des concentrations élevées de sel, le volume du complexe solvaté étant petit, l'énergie d'activation est très faible, alors que dans le cas des solutions étendues nous obtenons des énergies d'activation relativement élevées.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs obtenues expérimentalement.

Electrode	Solutions	W relative
Amalgame 1 p. 100	$CuSO_4$ 0,64 M	500 cal
»	$CuSO_4$ 0,064 M	4 000 cal
»	$CuSO_4$ 0,050 M	4 500 cal (12)
»	$CuSO_4$ 0,005 M	5 200 cal

Les deux derniers nombres ont été déterminés par M. Bonnemay et A. Hamelin (12).

Ces résultats montrent que, dans les limites de l'erreur expérimentale, l'énergie d'activation de la décharge de l'ion Cu^{++} est directement proportionnelle à la concentration du sel étudié ; c'est-à-dire au degré de solvatation de l'ion. Cette relation nous permet de conclure que le terme le plus important dans la décharge doit être l'énergie de désolvatation et que la surtension d'un ion est proportionnelle à l'énergie de désolvatation de cet ion.

Si la solvatation a un effet si important sur la surtension, les différents sels de cuivre bien qu'ils donnent le même cation devrait avoir une surtension différente car le degré de solvatation de l'ion Cu^{++} dépend aussi des anions qui se trouvent dans la solution.

Surtension du cuivre en solution de $Cu(NO_3)_2$.

Les mêmes méthodes que celles décrites précédemment ont été appliquées à l'étude de la surtension du cuivre en solution de nitrate de cuivre (8).

Si la courbe de la surtension en fonction de la densité de courant a la même allure il faut cependant remarquer que la surtension limite pour une solution de $Cu(NO_3)_2$ $\frac{M}{10}$ à 25° est légèrement inférieure à celle du $CuSO_4$ dans les mêmes conditions, $\eta_\infty = 50$ mV.

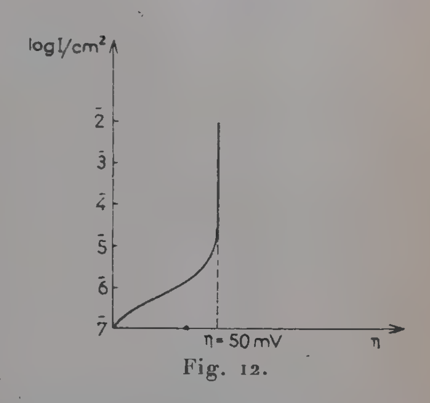


Fig. 12.

Le volume effectif du complexe solvaté est en effet inférieur à celui calculé dans les mêmes conditions pour $CuSO_4$, l'énergie d'activation de désolvatation serait donc inférieure et par conséquent la décharge de l'ion Cu^{++} provenant d'une solution de nitrate serait plus facile.

Surtension du cuivre en solution de $Cu_3(PO_4)_2 + H_3PO_4$.

L'étude que nous avons faite sur la surtension du cuivre en solution de $Cu_3(PO_4)_2 + H_3PO_4$ nous permet de constater de nouveau une différence des η_∞. La surtension limite n'est pas la même que dans les cas précédents bien que les expériences aient été effectuées dans les mêmes conditions. Cela montre que la présence d'acide phosphorique définit un autre état de solvatation. Nous avons ici une compensation, un équilibre qui définit une surtension de l'ion Cu^{++} proche de celle que l'on a dans les solutions de $CuSO_4$ $\frac{M}{10}$.

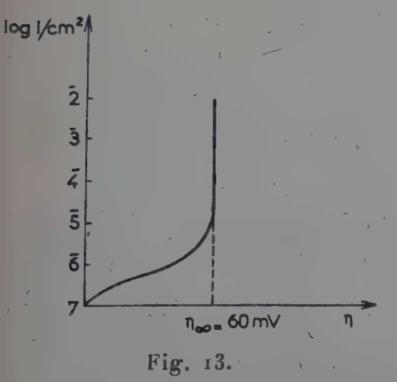


Fig. 13.

Les courbes de surtension (9) en fonction de la densité de cou-

rant pour les solutions de $Cu_3(PO_4)_2 \frac{M}{10} + H_3PO_4$ 2 M sont tracées au moyen du montage classique d'opposition, à l'air libre et à température maintenue constante à 25°.

Du fait que l'ion H^+ s'hydrate très fortement et oriente un grand nombre de molécules d'eau dans son champ, le nombre de molécules d'eau orientées dans le champ de l'ion Cu^{++} diminue. Les ions PO_4^{---} ayant un grand rayon sont très faiblement hydratés. ils laissent donc un certain nombre de molécules d'eau à la disposition de l'ion Cu^{++} et par ce fait contrarie l'effet de l'ion H^+ qui tend à lui en enlever le plus possible. Il s'établit donc un équilibre dans lequel l'hydratation de l'ion Cu^{++} est un peu inférieure à celle qui aurait été si, à la place de H_3PO_4, nous avions introduit un autre acide dont l'anion aurait été plus fortement hydraté, ce qui aurait amené une plus grande déshydratation de l'ion Cu^{++}.

Surtension du cuivre en solution d'acétate de cuivre.

La préparation des solutions d'acétate de cuivre exige une attention spéciale, car ce sel cristallisé avec 5 molécules d'eau est difficilement soluble et si l'on chauffe pour le dissoudre on obtient le sel basique. Pour être certain que l'on travaille avec le $Cu(CH_3COO)_2$, $5H_2O$ il faut le dissoudre soit à froid en agitant, soit dans un bain-marie ne dépassant pas 70° et prendre la liqueur qui surnage les cristaux. Même si on ne met que 27,15 g d'acétate par litre d'eau bidistillée, ce qui correspond à une solution M/10, le poids moléculaire calculé étant 271,54, tous les cristaux ne sont pas dissous. Pour l'étude de la surtension en solution d'acétate de cuivre nous avons utilisé des solutions saturés d'acétate, la quantité de sel introduit étant celle qui correspondrait à $Cu(CH_3COO)_2 \frac{M}{10}$.

Le potentiel d'équilibre ($i = 0$) de l'électrode de cuivre plongée dans la solution de $Cu(CH_3COO_2) \frac{M}{10}$ est : $v_0 = 0{,}3698$ V $\pm$ 2 mV (10). Cette valeur est assez éloignée de celle que l'on obtient lorsqu'on mesure le potentiel d'équilibre d'une plaque de cuivre, dans les mêmes conditions expérimentales dans un électrolyte fort, comme par exemple :

$CuSO_4 \frac{M}{10}$	pour lequel nous trouvons		$v_0 = 0{,}3038$ V
$Cu(NO_3)_2 \frac{M}{10}$	»	»	$v_0 = 0{,}3038$ V
$Cu_3(PO_4)_2 \frac{M}{10} + H_3PO_4$	»	»	$v_0 = 0{,}2998$ V

On constate que pour les électrolytes forts les potentiels sont sensiblement les mêmes. Le potentiel d'équilibre d'une solution d'acétate de cuivre ($v_0 = 0{,}3698$ V) étant beaucoup plus élevé, on peut penser que le facteur d'équilibre n'est pas seulement l'ion Cu^{++} mais une association ionique dans laquelle intervient l'hydratation des ions et leur interaction. On est ainsi amené à penser que la dissociation ne doit pas être complète.

Le potentiel d'équilibre d'une électrode de cuivre dans des solutions d'acétate dans lesquelles on a ajouté des concentrations différentes

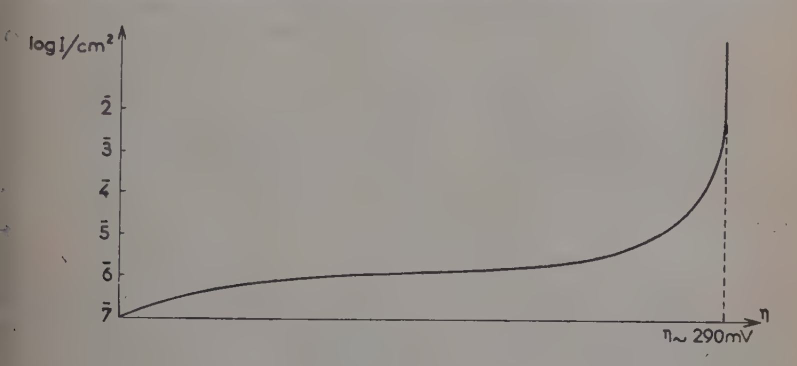


Fig. 14.

d'acide acétique n'est pas la même que pour des solutions d'acétate pur ; il se rapproche de celui des électrolytes forts.

Pour de faibles intensités de courant, le potentiel ne varie pas, alors que dans le même domaine d'intensité en solution de $CuSO_4$ on observe des variations importantes de potentiel. Au delà d'une certaine valeur, le potentiel de la cathode varie rapidement avec la densité de courant jusqu'à une valeur limite, $\eta_\infty = 290$ mV, où il reste constant même pour des valeurs élevées de la densité de courant.

La courbe de surtension en fonction de la densité de courant est donnée sur la figure 14.

Conclusion.

Cette étude porte l'attention sur l'importance de la nature de l'électrolyte dans les phénomènes de surtension. Dans tous les cas étudiés, nous avons la décharge du même ion Cu^{++} à partir d'un de ses sels simple et cependant, nous constatons une variation de la surtension lorsqu'on passe d'un sel à l'autre. L'ion qui vient se décharger n'est donc pas tout simplement, l'ion Cu^{++} mais c'est un complexe solvaté

dont la nature et le degré de solvatation dépendent de l'anion qui l'accompagne. Dans le processus de la décharge, il faut envisager les étapes successives du passage de l'ion de l'intérieur de la solution sur l'électrode métallique. La variation totale de l'énergie libre du processus d'activation entre l'état initial et l'état final est : $\Delta F = H + W_0 - A$. H est justement l'énergie d'activation de la désolvatation qui dépend du degré de solvatation de l'ion. H varie avec la concentration en électrolyte, car à faible concentration les ions sont plus fortement solvatés et, à mesure qu'augmente la concentration, le degré de solvatation diminue. H dépend aussi de la nature de l'électrolyte c'est-à-dire de l'anion, les gros anions très faiblement hydratés déterminent une surtension élevée, les cations à leur voisinage se trouvant fortement hydratés. De plus, il y a lieu de tenir compte de la dissociation incomplète des électrolytes et de l'interaction ionique. Le terme A est propre à la nature de l'électrode et nous avons vu que d'après les différences d'énergie d'activation obtenue, on peut penser que la décharge est plus difficile sur le mercure que sur l'amalgame de cuivre.

Loin d'avoir pu considérer tous les aspects du mécanisme de l'électrolyse, nous arrivons cependant à préciser nos idées sur un certain nombre de phénomènes en tenant compte de la grande complexité que présente une solution d'électrolyte et en se basant sur les notions de solvatation des ions et des interactions ioniques.

DEUXIÈME PARTIE

Influence des électrolytes étrangers sur les phénomènes de surtension.

Influence des ions H^+ sur la surtension du cuivre.

La place spéciale que l'H^+ occupe parmi les ions demandait une attention toute particulière. L'ion le plus petit et le plus fortement hydraté devrait, en effet, avoir l'action la plus prononcée dans l'étude de la surtension sous la lumière de la conception que nous exposons.

Lorsqu'on fait varier le *p*H des solutions étudiées on observe une variation très grande de la surtension. De toute évidence, cet effet serait imputable aux ions H^+ qui se trouvent dans la solution. En effet, H^+ étant un proton très fortement hydraté, d'après les conceptions de E. Darmois (22), l'augmentation de sa concentration dans les solutions étudiées doit provoquer une très forte diminution du degré de solvatation de l'ion Cu^{++} qui se traduirait par une diminution de

la surtension. C'est bien ce que nous observons sur les courbes expérimentales de la surtension en fonction de l'intensité de courant.

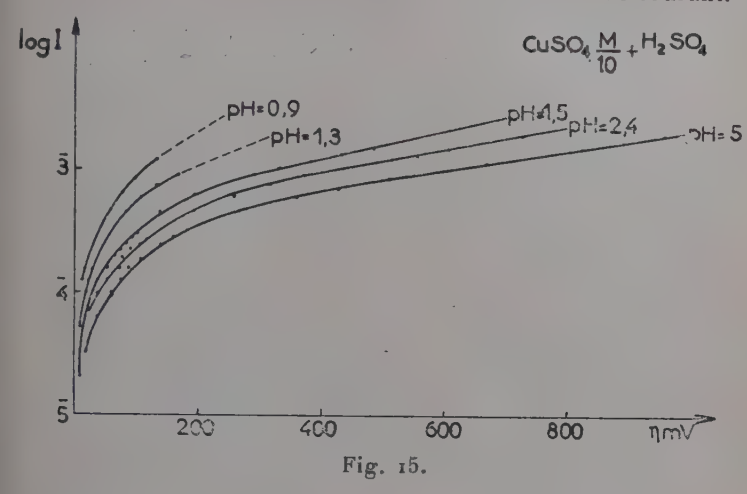


Fig. 15.

Pour comparer l'influence de l'ion H^+ à celle d'autres ions étrangers à l'électrolyte dont on étudie l'électrolyse nous avons tracé des courbes données sur la figure 16.

Fig. 16.

La première courbe est tracée sans aucune addition, la deuxième représente la surtension du Cu^{++} lorsque la même solution que dans le cas précédent contient du KCl $\frac{M}{20}$ et la troisième correspond à une solution $CuSO_4 \frac{M}{10}$ additionnée de HCl. L'addition des ions K^+ dans la solution fait diminuer la surtension d'une façon assez nette, mais l'introduction de la même quantité d'ions H^+ a un effet beaucoup plus marquant. Pour une intensité de courant donnée, la différence est de quelques centaines de millivolts. Il ne peut être question ici de la décharge de l'ion H^+ car la surtension de l'H sur le mercure étant très

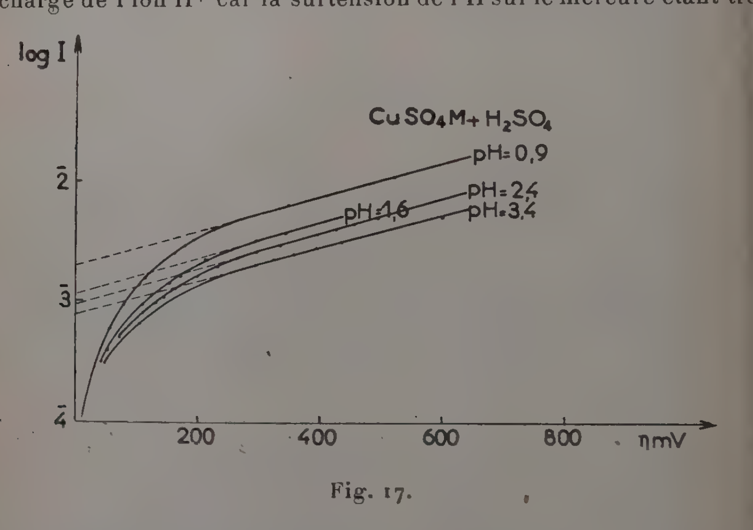


Fig. 17.

grande l'effet aurait été contraire, nous aurions pu nous attendre à obtenir une très forte augmentation de la surtension.

Pour vérifier qu'il s'agit bien ici d'un effet de désolvatation des ions Cu^{++} provoqué par l'introduction dans la solution des ions H, nous avons étudié l'influence des variations du *p*H sur des solutions de $CuSO_4$ à différentes concentrations. Les courbes obtenues lorsqu'on ajoute des quantités variables d'acide sulfurique dans une solution de $CuSO_4$ sont données sur la figure 17.

Nous avons montré dans l'étude de l'influence de la concentration en sel étudié que l'ion Cu^{++} est moins hydraté en solution concentrée qu'en solution diluée. Ce fait a pour conséquence une surtension beaucoup plus petite lorsqu'on travaille dans une solution de $CuSO_4$ M par exemple, que dans une solution $CuSO_4 \frac{M}{10}$. Il était naturel de penser que les ions en solution concentrée étant moins hydratés, seraient beaucoup moins sensibles à l'influence du *p*H que dans des solutions

iluées. C'est ce que l'on observe en effet sur les courbes de la igure 15 et 17. Dans des solutions de $CuSO_4 \frac{M}{10}$, l'introduction de uantités variables d'acide provoque une variation très importante le la surtension, alors que les mêmes quantités d'acide ajoutées dans ıne solution de $CuSO_4$ M a un effet beaucoup moins prononcé. Dans e dernier cas, le nombre d'ions Cu^{++} étant beaucoup plus important, ıne même quantité d'ions H^+ s'hydratant toujours de la même façon nlèvera moins de molécules d'eau de l'entourage de chacun des ions. Nous avons donc ici deux effets en compétition, d'une part, la faible ıydratation des ions Cu^{++} due à leur forte concentration et, d'autre part, la désolvatation plus ou moins grande due à la présence du même nombre d'ions H^+.

Nous pouvons prévoir ainsi dans quel sens va varier la surtension le la décharge d'un ion donné en ajoutant à la solution des ions judicieusement choisis, capables de s'hydrater plus ou moins en modifiant e complexe solvaté de l'ion étudié.

En construisant les courbes de surtension en fonction de l'intensité lu courant, à différentes températures, nous avons pu calculer l'énergie d'activation de la décharge de l'ion Cu^{++}. Si pour une solution le $CuSO_4 \frac{M}{10}$, nous obtenons pour l'énergie d'activation relative 4 000 cal environ, la même solution additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique nous donne une énergie d'activation d'environ 1 000 cal. Cette différence ne peut être due qu'à la différence de l'énergie de désolvatation entre un ion Cu^{++} fortement solvaté et un ion Cu^{++} qui, à cause de la présence d'H^+ dans la solution à un degré d'hydratation bien moindre. De la même façon, nous pouvons calculer en outre l'énergie d'activation relative pour une solution concentrée : $CuSO_4$ M qui n'est pas plus de 1 000 cal et cette même solution additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique donne une énergie d'activation de quelques centaines de calories seulement.

Influence des électrolyses « neutres » sur les phénomènes de surtension du cuivre.

L'influence des électrolytes, additionnés à l'électrolyte qui contient l'ion dont on veut étudier la surtension, a fait l'objet de nombreux travaux. Encore en 1929, Isgarischev (35) avait montré que l'addition d'ions étrangers a une grande influence sur la marche de processus cathodiques, augmente ou diminue la surtension et dans certains cas ces variations s'expriment par des dizaines et mêmes des centaines de millivolts. Ces études ont été développées par Isgarischev lui-même (36) et par de nombreux autres auteurs (37).

De tous ces travaux, se dégage l'idée que l'influence des sels « neu-

tres » est liée à la variation de l'hydradation de l'ion étudié, variation de l'importance du complexe solvaté. Cet effet peut aller jusqu'à la formation de véritables complexes chimiques et dans ce cas la vitesse de la réaction dépendrait de la vitesse de dissociation des complexes formés.

Nous avons essayé de voir quel est l'effet de l'addition de KCl sur la surtension limite dans les solutions de $CuSO_4$. Dans ce but nous avons tracé les courbes surtension-densité de courant pour des solutions à différentes concentrations.

La figure 18 donne les résultats expérimentaux :

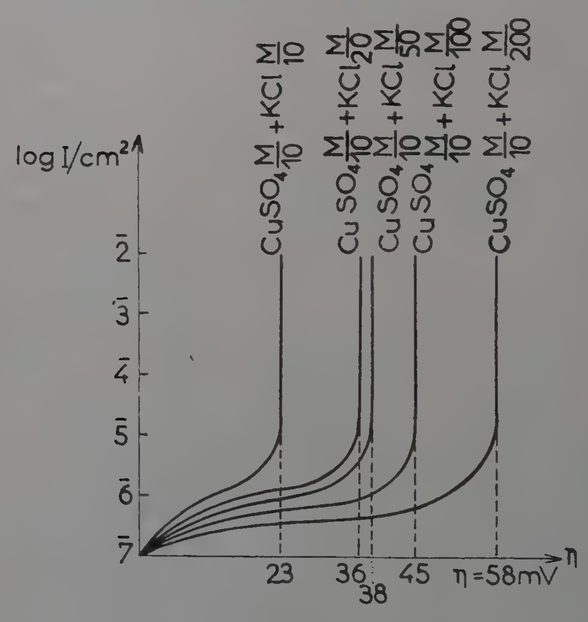


Fig. 18.

Il y a une variation très nette de la surtension limite. A mesure que la concentration en KCl augmente, la surtension limite diminue, elle atteint un minimum de 23 mV pour des concentrations égales en KCl et $CuSO_4$. L'ion K^+ dont nous augmentons la concentration dans la solution enlève un certain nombre de molécules d'eau de l'entourage de l'ion Cu^{++} et par ce fait rend plus facile la décharge de ce dernier. Le degré de solvatation étant moindre, l'énergie d'activation de la désolvatation va donc diminuer. Si nous marquons avec l'indice 1 tous les termes qui se rapportent à la solution de $CuSO_4$ $\frac{M}{10}$ seule et avec l'indice 2 tous les termes qui se rapportent à la solution

$CuSO_4 \frac{M}{10} + KCl \frac{M}{10}$, l'équation qui nous donne la variation de la surtension limite s'écrit :

$$\eta_1 - \eta_2 = \frac{1}{\alpha F}(H_1 - H_2) - \frac{RT}{\alpha F} Ln \frac{a^1}{a^2} + (E_{éq_1} - E_{éq_2}).$$

Si nous admettons que le degré de solvatation de l'ion K^+ est supérieur de peu à celui de l'ion Cu^{++} nous voyons qu'en ajoutant à une solution contenant des ions Cu^{++} la même concentration en ions K^+, nous diminuons à plus de moitié l'hydratation des ions Cu^{++}, la surtension limite diminue d'autant. En effet, η_∞ passe de 58 mV à 23 mV.

Il est probable que les variations de l'hydratation des ions pour étant le plus important n'est pas le seul phénomène qui intervienne dans les solutions étudiées. Pour des concentrations assez élevées en KCl on voit la solution passer du bleu, couleur due à l'ion Cu^{++}, au vert, couleur que l'on attribue à $(CuCl_4)^{--}$.

L'équilibre $(CuCl_4)Cu \rightleftarrows 2Cu^{++} + 4Cl^-$ a fait récemment l'objet d'une étude complète (39).

La constante d'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{(Cu^{++})^2(Cl^-)^4}{[(CuCl_4)Cu]} \sim 165.$$

Le minimum du spectre d'absorption des solutions varie avec la concentration, il tend vers 5 290 Å pour $(CuCl_4)Cu$ et 5 340 Å pour les sels de cuivre tels que $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, $CuCl_2$.

Il y a donc en présence de sels « neutres » deux effets : d'une part, l'augmentation de la facilité de la décharge de l'ion métal par diminution du degré d'hydratation de l'ion, c'est-à-dire diminution de l'énergie d'activation de désolvatation qui est proportionnelle à l'importance du complexe solvaté et, d'autre part, diminution de l'activité par fixation de l'ion métallique dans un complexe chimique et par l'augmentation des interactions ioniques.

La plupart des données que l'on trouve dans la littérature sur l'influence des sels neutres confirment cette conclusion. Il existe cependant des publications qui font appel à d'autres mécanismes pour expliquer l'influence des sels neutres. Gorbachev et Vasenin (31) par exemple, ont publié une étude dans laquelle ils expliquent la variation de la surtension par la formation d'une couche visqueuse d'ions K^+ sur l'électrode de cuivre, mais cette conception ne peut trouver aucun fondement sérieux. Les auteurs qui cherchent des mécanismes encore plus complexes trouvent encore moins de raisons pour nous convaincre.

L'hypothèse selon laquelle la diminution de la surtension est due à la déshydratation des ions Cu^{++} par les ions « neutres » que l'on

ajoute dans la solution peut être vérifiée en comparant l'influence des différents ions dont l'hydratation est plus ou moins improtante. Si l'on compare l'influence des deux ions tels que le K^+ et le Cs^+, par exemple, ajoutés en quantités égales à des solutions identiques, on peut discerner encore plus nettement le rôle que doit jouer le degré d'hydratation dans les phénomènes d'électrolyse. Le K^+ étant un ion beaucoup plus petit que le Cs^+ doit être plus hydraté que ce dernier. Nous avons en effet des chaleurs d'hydratation assez distinctes pour ces deux ions:

$$K^+ : \Delta H = 122 \text{ kcal} \quad \text{et} \quad Cs^+ : \Delta H = 97 \text{ kcal (20).}$$

Il faut s'attendre à ce que, étant différemment hydratés, ils agissent de façon différente sur le degré d'hydratation des ions Cu^{++} qui se

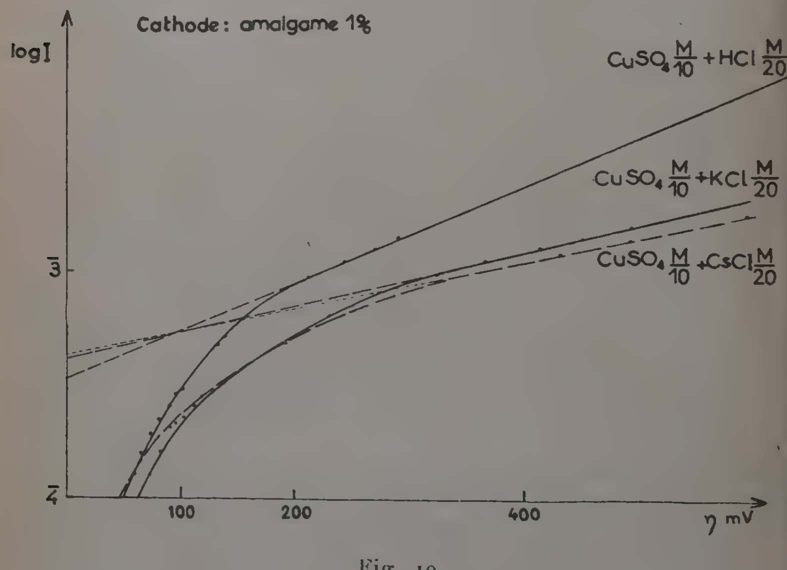


Fig. 19.

trouvent dans la solution. La désolvatation qui va provoquer l'introduction d'un de ces ions dans une solution contenant des ions Cu^{++} va être plus ou moins importante suivant le nombre de molécules que l'ion additionné fixe.

Les courbes expérimentales de la figure 19, montrent qu'il y a une diminution de la surtension beaucoup plus importante lorsqu'on ajoute des ions K^+ dans la solution, que lorsque ce sont des ions Cs^+. Le K^+ enlève donc plus de molécules à l'ion Cu^{++} et par ce fait facilite la décharge d'une façon plus marquée ce qui provoque une surtension

plus faible. Sur la même figure nous donnons aussi la courbe de surtension lorsque les ions additionnés sont des ions H^+. Le proton étant très fortement hydraté provoque un effet très important. Il fait diminuer de beaucoup la surtension de la décharge de Cu^{++}. Pour une intensité de courant donnée la différence est de quelques centaines de millivolts. Il ne peut pas être question ici de la décharge de l'ion H^+ car la surtension de l'hydrogène sur le mercure étant très grande, l'effet aurait été contraire.

Les études de la surtension de l'ion Cu^{++} à partir de solutions de sels complexes du cuivre (52) se sont multipliées à un rythme accéléré ces dernières années. Si l'on regarde de près les résultats de toutes ces études on se rend compte que tous les sels obéissent à la règle que nous avons énoncée, c'est-à-dire que la surtension, comme l'activité, dépend de la concentration, de l'énergie d'activation de désolvatation et de la constante de dissociation du complexe chimique.

Energie d'activation de la décharge dans les solutions contenant un électrolyte « neutre ». — Dans les études de la surtension du cuivre sur des électrodes en plaques de cuivre nous avons mis en évidence la grande influence qu'a, sur la surtension limite, l'addition d'électrolyte « neutre » dans la solution de base. A mesure que l'on augmente la quantité de KCl ajouté, par exemple, la surtension limite diminue linéairement. Il nous a paru intéressant de reprendre cette même étude sur l'électrode à goutte, de calculer et de comparer les énergies d'activation dans chacun des cas. Pour chacune des solutions les expériences sont faites à 5 températures différentes avec les précautions requises afin d'éviter toute intervention de l'oxygène de l'air.

Solution : $CuSO_4 \frac{M}{10} + KCl \frac{M}{50}$ ***cathode amalgame à 1 p. 100 de cuivre.*** — Le faisceau des courbes, pour les différentes températures, de la surtension en fonction de l'intensité du courant est donné sur le graphique 20.

L'énergie d'activation est calculée à partir de ces courbes :

$$W = 3\,400 \text{ cal.}$$

Les mêmes expériences ont été reprises dans les mêmes conditions en employant une électrode à goutte pour laquelle l'amalgame est remplacé par du mercure pur. Les résultats sont analogues à ceux que nous venons d'exposer.

Nous aboutissons a une énergie d'activation $W = 4\,100$ qui est comme on devait s'y attendre, supérieure à celle obtenue pour l'amalgame.

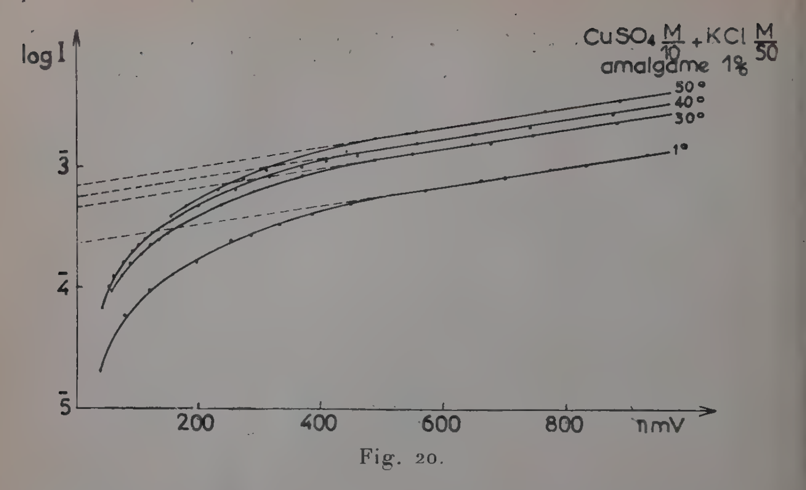


Fig. 20.

Solution : $CuSO_4 \frac{M}{10} + KCl \frac{M}{20}$ ***cathode : amalgame 1 p. 100 de Cu.*** — Les parties rectilignes des courbes de la surtension en fonction de l'in-

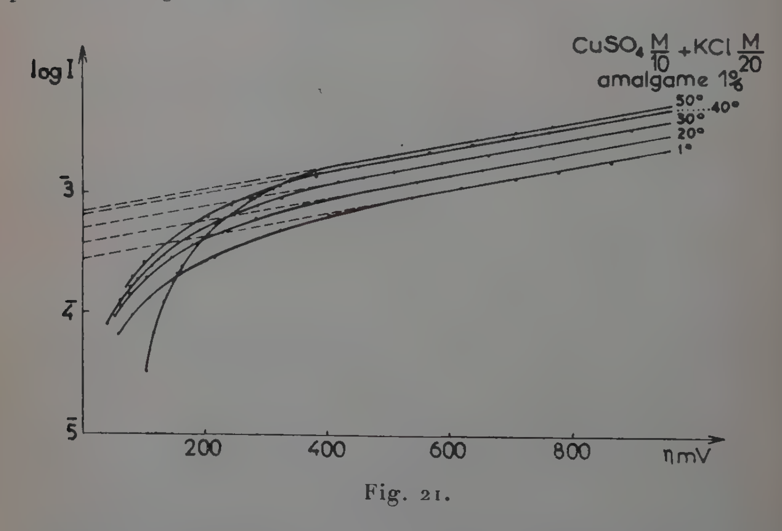


Fig. 21.

tensité du courant construit pour des températures allant de 0° à 50°, sont approximativement parallèles ce qui montre que les coefficients angulaires α sont constants.

Ce faisceau de courbes nous permet de calculer l'énergie d'activation relative :

$$W = 2\,300 \text{ cal.}$$

Lorsque dans les mêmes conditions on étudie la décharge de l'ion Cu à partir de la solution $CuSO_4 \frac{M}{10} + KCl \frac{M}{20}$ sur une cathode à mercure pur, l'énergie d'activation obtenue par des calculs est de 3300 cal. C'est encore une valeur supérieure conformément à notre prévision.

Solution : $CuSO_4 \frac{M}{10} + KCl \frac{M}{10}$ ***cathode*** : ***amalgame 1 p. 100 de Cu.*** — La concentration la plus élevée en KCl que nous ayons employée dans cette étude est $\frac{M}{10}$. Au delà de cette concentration, la couleur de la solution commence à varier, ce qui indique que la quantité d'ion complexe $(CuCl_4)^{--}$ devient notable. Les résultats que nous obtenons seront certainement influencés par ce fait. Dans la décharge de l'ion Cu^{++}, il faudra faire intervenir la vitesse de dissociation du complexe chimique $(CuCl_4)^{--}$.

Les courbes de surtension — Log I pour les différentes températures sont données sur la figure 22.

Le calcul de l'énergie d'activation d'après ces courbures donne :

$$W = 500 \text{ cal.}$$

La même étude reprise sur électrode à goutte de mercure pur nous permet de construire les courbes de surtension de l'ion Cu^{++} sur mercure pur pour différentes températures.

A partir de ces courbes, nous pouvons calculer l'énergie d'activation :

$$W = 2\,700 \text{ cal.}$$

Nous avons aussi tracé les courbes de surtension du cuivre dans une solution de sulfate de cuivre additionnée de $CsCl \frac{M}{20}$ pour les différentes températures allant de 0° à 45°.

Ces courbes représentées sur la figure 24 nous permettent de calculer l'énergie d'activation relative :

$$W = 2\,800 \text{ cal.}$$

Cette valeur est supérieure à celle obtenue pour la même concentration en KCl parce que l'ion Cs étant plus grand que l'ion K est moins solvaté que ce dernier enlève moins de molécules d'eau à l'ion Cu^{++}. L'énergie de désolvatation est donc supérieure, l'ion Cu^{++} restant plus hydraté.

Le tableau suivant donne l'ensemble des résultats de l'étude sur les solutions contenant comme électrolyte « neutre » de faibles concentrations de KCl lorsque la décharge des ions Cu^{++} se fait sur une électrode à amalgame de cuivre à 1 p. 100.

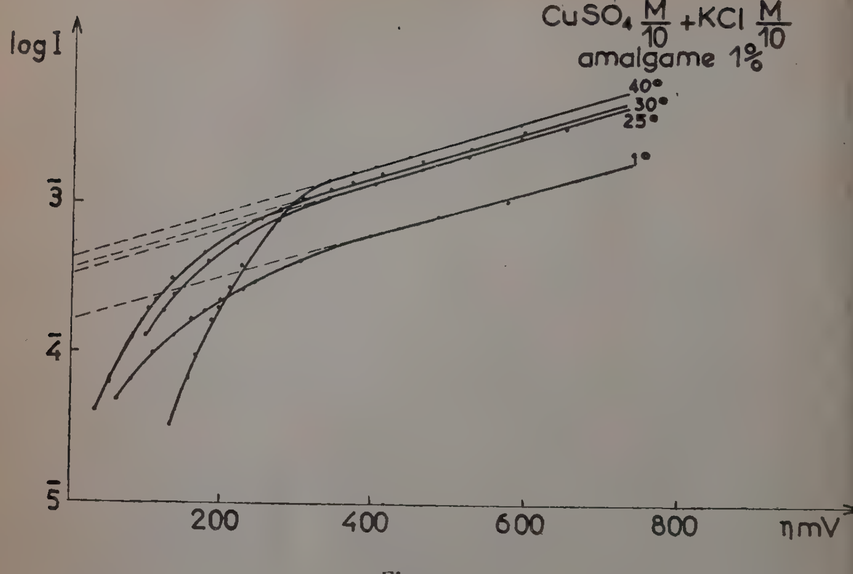

$CuSO_4 \frac{M}{10} + KCl \frac{M}{10}$
amalgame 1%
log I
40°
30°
25°
1°
$\bar{3}$
$\bar{4}$
$\bar{5}$
200
400
600
800
η mV

Fig. 22.

$CuSO_4 \frac{M}{10} + KCl \frac{M}{10}$
Hg distillé
log I
50°
40°
1°
$\bar{3}$
$\bar{4}$
$\bar{5}$
200
400
600
800
η mV

Fig. 23.

Il y a donc une diminution très nette de l'énergie d'activation à mesure que l'on augmente la concentration de KCl dans la solution. Cette variation est presque linéaire.

Solutions	W
$CuSO_4 \frac{M}{10}$	4 000 cal
$CuSO_4 \frac{M}{10} + KCl \frac{M}{50}$	3 400 cal
$CuSO_4 \frac{M}{10} + KCl \frac{M}{20}$	2300 cal
$CuSO_4 \frac{M}{10} + KCl \frac{M}{10}$	500 cal

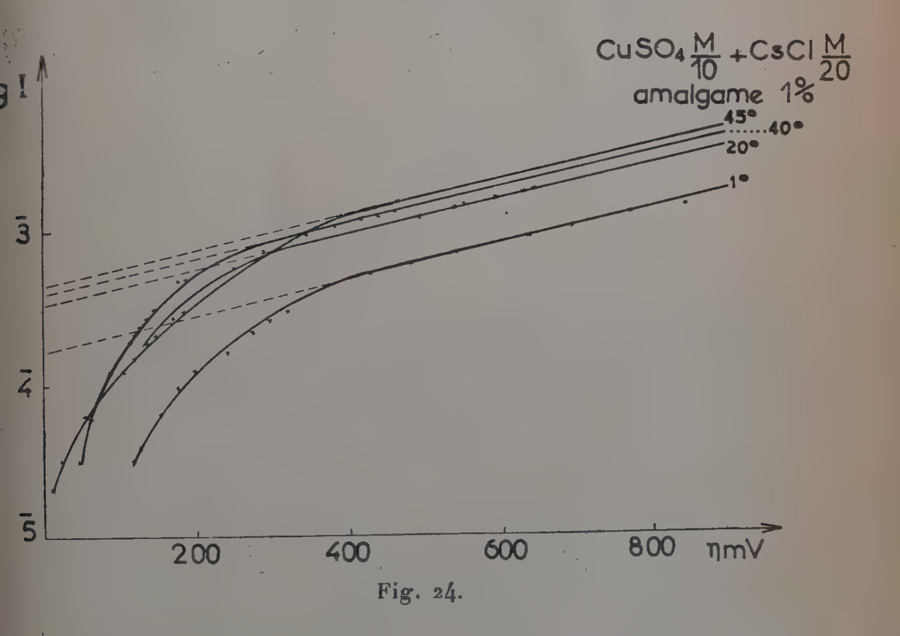


Fig. 24.

La courbe qui représente la variation de la surtension limite en fonction de la concentration en électrolyte « neutre » (KCl) est aussi une droite.

Il y a donc une proportionnalité entre l'énergie d'activation de la désolvatation et la surtension.

Un tableau analogue peut être dressé des valeurs de l'énergie d'activation globale obtenues lorsqu'on travaille sur une électrode de mercure pur.

Solutions	W
$CuSO_4 \frac{M}{10}$	7 400 cal
$CuSO_4 \frac{M}{10} + KCl \frac{M}{50}$	4 100 cal
$CuSO_4 \frac{M}{10} + KCl \frac{M}{20}$	3 300 cal
$CuSO_4 \frac{M}{10} + KCl \frac{M}{10}$ . . .	2 700 cal

Nous voyons que dans tous les cas l'énergie d'activation est supérieure lorsqu'il s'agit de décharge du cuivre sur mercure pur. Il y aurait lieu de supposer que la décharge de cuivre sur mercure pur est plus difficile que sur l'amalgame. Cette difficulté s'exprimerait justement dans le rangement de l'atome déjà déchargé dans la structure de l'électrode. Certains auteurs (45) vont même jusqu'à supposer que l'ion déchargé ne s'intègre pas immédiatement dans la structure de l'électrode mais il migre un certain temps sur la surface de la cathode Les conditions pour que l'atome pénètre dans la cathode dépendront justement de la nature de cette dernière. C'est dans la variation de ces conditions pour les différentes électrodes que nous devons chercher l'influence de la nature de la cathode. C'est évidemment dans ces conditions liées à la nature de l'électrode, que dépend la valeur de A, chaleur dégagée lors de l'intégration de l'atome dans la structure de l'électrode.

Nous voyons, d'autre part, qu'en travaillant sur des cathodes identiques et en faisant varier la nature de l'électrolyte, nous obtenons de nouveau des énergies d'activation différentes. C'est la nature de l'ion qui va intervenir maintenant.

Dans la recherche d'une explication de la différence de l'énergie d'activation pour la décharge d'un même ion suivant les quantités d'électrolyte « neutre » ajoutées à la solution, il conviendrait d'écarter d'abord toute hypothèse qui tendrait à faire intervenir l'influence de la cathode. En effet, dans toutes les expériences, nous nous sommes servis du même amalgame, la cathode a donc toujours été identique et le terme A reste constant dans l'expression :

$$W = H + W_0 - A.$$

Il en serait de même pour le terme W, car nous supposons toujours que la décharge de l'ion Cu^{++} et l'énergie d'activation de l'échange électronique dans tous les cas restent les mêmes.

Il reste à voir dans quel sens peut varier H l'énergie d'activation de la désolvatation. De nos expériences il résulte que l'énergie d'activation diminue à mesure que l'on ajoute du KCl à la solution de $CuSO_4$. Si tous les autres termes peuvent être considérés comme constants c'est donc l'énergie de la désolvatation qui diminue. Il est en effet probable qu'il en est ainsi, car en ajoutant de faibles concentrations de KCl, les ions K^+ fortement hydratés, doivent pouvoir changer le degré d'hydratation des ions Cu^{++}. Un certain nombre de molécules d'eau qui faisaient partie de l'entourage de l'ion Cu^{++} ira se fixer sur l'ion K^+. De cette façon, l'énergie nécessaire à l'extraction de l'ion Cu^{++} de son complexe solvaté sera inférieure et ceci du fait même de la diminution de l'importance de ce complexe. Pour des concentrations suffisamment élevées en KCl où presque toutes les molécules d'eau seront orientées autour des ions K^+ ainsi que de Cl^- et SO^4_{--} naturellement, l'énergie d'activation de la désolvatation de l'ion Cu^{++} est négligeable ce qui montre qu'il est très faiblement solvaté.

Nous pouvons chercher dans ces faits aussi l'explication des variations de la surtension produites par l'addition de KCl. En effet, la surtension diminue avec l'augmentation de la concentration de KCl.

Conclusion.

De l'étude de l'influence des électrolytes étrangers additionnés à la solution contenant l'ion dont on étudie la surtension, il est clair que tout ion apporté en plus a une certaine influence sur la surtension. L'effet est généralement marqué par une diminution de la surtension mais il peut arriver que celle-ci soit augmentée. En introduisant la notion de la solvatation des ions il est facile d'expliquer ces changements par une modification du degré d'hydratation de l'ion qui se décharge. Dans ce travail nous avons choisi les expériences de sorte qu'elles puissent nous donner une image homogène et assez simple de ces phénomènes. L'addition des ions très fortement hydratés comme l'H^+, par exemple, conduit à une très forte déshydratation de l'ion Cu^{++} qui se trouve dans la solution. La décharge de ce dernier se trouve facilitée du fait qu'étant faiblement hydraté l'énergie de désolvatation nécessaire pour l'amener à l'état d'ion sec au voisinage de l'électrode devient relativement faible. Cet effet varie proportionnellement avec la concentration, c'est-à-dire avec le nombre d'ions qui apportent leur concours dans la variation de l'état de solvatation de l'ion étudié. L'effet est analogue avec d'autres ions tels que le K^+,

le Cs^+, etc. qui sont aussi très fortement hydratés cependant bien moins que l'H^+. Il en serait probablement tout autrement avec les ions très faiblement solvatés, l'effet de désolvatation ne serait pas suffisamment puissant pour masquer d'autres effets tels que l'interaction ionique que nous avons systématiquement négligée dans l'étude présente car le phénomène de beaucoup le plus important était justement la solvatation ; mais cela n'exclut pas que, même à un degré très faible l'interaction ionique intervient dans les cas que nous étudions, elle est peut-être tout simplement inaccessible aux moyens d'investigation dont nous disposons. La manière dont nous envisageons l'électrolyse peut paraître un peu simple mais ce n'est que pour nous permettre de faire un pas en avant afin de pouvoir concevoir un jour d'une façon plus complète ces phénomènes.

TROISIÈME PARTIE

Influence des macromolécules sur les phénomènes de surtension.

L'influence des composés macromoléculaires sur l'électrolyse a attiré l'attention des électrochimistes depuis longtemps. Ce sont les résultats tout empiriques des galvano-plasticiens qui ont incité à ces études. En effet, depuis longtemps on utilise des colloïdes organiques dans la technique électrochimique pour améliorer la qualité des dépôts électrolytiques.

L'addition aux bains d'électrolyse de substances telles que la gomme-gutte, la gomme arabique, la gélatine, le caoutchouc, le jus de réglisse, même à des doses extrêmement faibles, améliore considérablement la qualité du dépôt en favorisant la formation d'une structure fine. Il semble que les colloïdes minéraux puissent réagir de même, l'alumine en particulier.

Pour essayer d'élucider le mécanisme suivant lequel des colloïdes interviennent dans les phénomènes électrochimiques, Ch. Marie (40) a entrepris, dès 1908, des recherches systématiques relatives à l'influence de ces substances sur le potentiel cathodique. Marie arrive à la conclusion que la présence de colloïdes élève le potentiel électrode-solution. Et comme c'est toujours dans les conditions qui assurent à la différence de potentiel électrode-solution les valeurs les plus élevées que se produit le dépôt à grains fins, les colloïdes qui élèvent les tensions de décharge exercent par le fait même une action favorable à la formation de petits cristaux.

R. Audubert (3) constate que l'addition de gélatine modifie la force électromotrice de la chaîne $AgNO_3C/AgNO_3C'$ comme si la concentra-

tion des ions Ag^+, dans le compartiment où la gélatine est ajoutée, était diminuée et conclut qu'il y a fixation de l'ion Ag^+ sur la gélatine suivant la loi :

$$\text{Ln}\, n = p\, \text{Ln}\, c' + k$$

ou bien :

$$n = \text{A}c'_p \quad p = 05$$

n étant la quantité d'ions fixés, c' la concentration des ions Ag^+.

N. Isgarichev et S. Bergmann (34) ont étudié l'influence de différentes concentrations de gélatine sur la surtension de l'hydrogène. Ces auteurs ont observé que l'effet dû à la gélatine passe par un maximum quand on fait croître régulièrement le taux d'addition du colloïde. Après avoir envisagé toutes les explications possibles pour la présence d'un tel maximum, ils concluent que seule l'hypothèse d'un complexe d'absorption entre le colloïde et l'ion conduit à des résultats satisfaisants.

Zilberfarb et Robinovitsch (56) ont étudié la surtension pendant la décharge des ions Ag^+ dans une solution acide de $AgNO_3$, aux électrodes d'argent, d'or et de platine, en présence et en absence de colloïdes. En présence de colloïdes, la surtension pour des densités de courant relativement faibles est sensiblement plus grande qu'en leur absence et dépend de la nature des colloïdes. Pour de plus grandes densités de courant les actions spécifiques des colloïdes se manifestent moins nettement.

Dans un travail important, Volkov (53) confirme les conclusions que Isgarichev a tirées des études faites depuis 1915 sur les phénomènes de passivité des métaux comme le Cd, Zn, Cu, Ag. Volkov note un maximum de la polarisation cathodique et l'absence de polarisation anodique lors de l'électrolyse de $ZnSO_4$ en présence de gélatine. Quant au mécanisme de l'action, Volkov admet qu'il se forme sur la cathode une couche stable avec une grande concentration d'électrolyte et une augmentation de la viscosité, ce qui nous paraît bien arbitraire.

Influence de l'alcool polyvinylique sur la surtension du cuivre en solution de $CuSO_4$.

Lorsque nous ajoutons à la solution de $CuSO_4$ M/10 de l'alcool polyvinylique, nous observons une augmentation considérable de la surtension limite η qui se traduit par un déplacement du relèvement de la courbe densité de courant-surtension vers les grandes surtensions. L'expérience montre que le déplacement observé est sensiblement proportionnel à la concentration d'alcool polyvinylique dans un certain domaine au delà duquel η_∞ diminue.

Le déplacement de la remontée des courbes en fonction de la concen-tration en alcool polyvinylique croît d'abord dans un certain domaine allant de 0 à 1 p. 100 et décroît ensuite pour des concentrations supé-

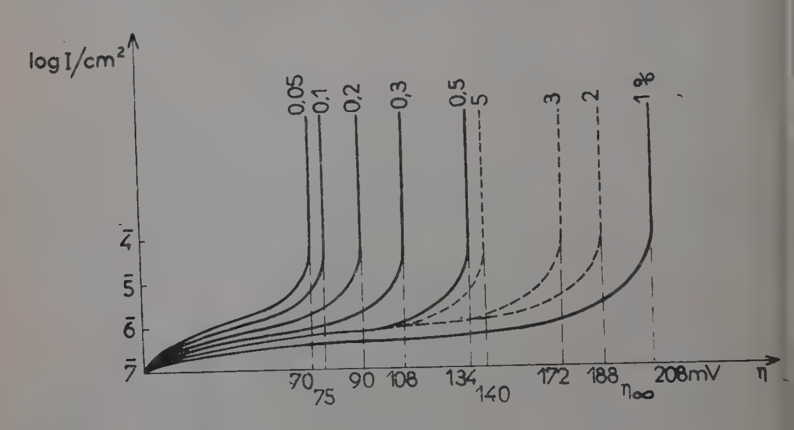


Fig. 25.

rieures à 1 p. 100. Etant donné le peu de pression avec lequel on mesure le potentiel d'équilibre, il faut remarquer que les variations très petites observées pour de faibles augmentations de la concentra-

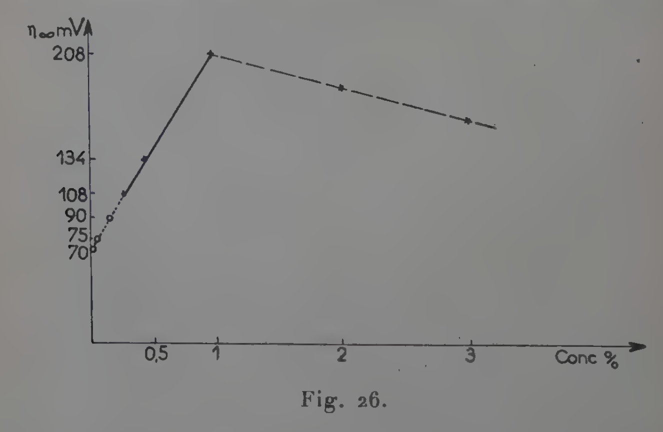


Fig. 26.

tion ne peuvent pas être déterminées avec précision : les premiers points sur la courbe sont donc incertains.

Pour expliquer l'augmentation de la surtension on pourrait penser à la formation d'associations polaires entre l'électrolyte et le polymère

Il pourrait ainsi exister une formation d'un système ternaire : alcool polyvinylique-eau-sulfate de cuivre du type du système ternaire étudié par Champetier et Néel (17). Les ions Cu^{++} seraient fixés dans un rapport déterminé soit directement sur l'alcool polyvinylique, soit sur son hydrate, l'activité de l'ion Cu^{++} étant par cela même modifiée. Ce fait se traduit par un déplacement de la surtension limite vers les grandes surtensions.

Nous avons essayé de voir si les différents types d'alcools polyvinyliques fabriqués par la Société Rhône-Poulenc agissent différemment sur la surtension du cuivre, étant donné que leurs caractéristiques sont assez distinctes : les Rhodoviols d'indice 10 contiennent environ 1,5 p. 100 d'acétate de polyvinyl résiduel, ceux d'indice 100 en contiennent 15 p. 100 et ceux d'indice 200 en contiennent environ 30 p. 100.

Aucune différence très nette n'a pu être mise en évidence, les courbes sont rapprochées et les écarts de l'ordre de l'erreur d'expérience.

Les mesures du pH des différentes solutions de Rhodoviols donnent des résultats rapprochés : 6 types de Rhodoviols à même concentration ajoutés au même electrolyte donnent toujours $pH = 3,7$. C'est une valeur bien différente de celle obtenue pour l'électrolyte seul ou le Rhodoviol seul. Voici un exemple :

Eau bidistillée	$pH = 5,8$
Rhodoviol HS 10, 1 p. 100 dans eau bidistillée . . .	$pH = 6,2$
Solution de $CuSO_4$ M/10	$pH = 4,4$
$CuSO_4$ M/10 + Rhodoviol HS 10, 1 p. 100	$pH = 3,8$

L'addition de sulfate de cuivre à une solution de Rhodoviol provoque une diminution du pH de cette dernière donc une augmentation de l'acidité, c'est-à-dire des ions H^+. On pourrait penser à un déplacement par les ions cuivre de l'hydrogène dans la molécule d'alcool polyvinylique :

$$\left[\begin{array}{c} -CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}- \end{array}\right]_n$$

Et ceci non seulement aux extrémités de la chaîne, car s'il en était ainsi les différents degrés de polymérisation auraient un effet différent, mais sur chaque motif.

Nous avons aussi étudié l'influence sur la surtension des grandes concentrations en alcool polyvinylique. L'effet est tout à fait différent de celui obtenu pour les faibles concentrations. Il y a bien fixation de sulfate de cuivre sur la grosse molécule mais la déshydratation partielle des ions Cu^{++} est l'effet prédominant et nous obtenons une diminution très nette de la surtension limite.

Dans le but de déterminer le poids moléculaire de l'alcool polyvi-

nylique nous avons effectué une étude viscosimétrique de ce dernier dans le laboratoire de Chimie macromoléculaire dirigé par M. le Professeur G. Champetier.

Nous avons tracé les courbes $\frac{\eta_{sp}}{c} = f(c)$ et extrapolé les valeurs de la viscosité intrinsèque qui, par définition, est la limite vers laquelle tend le rapport $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$ quand c tend vers O.

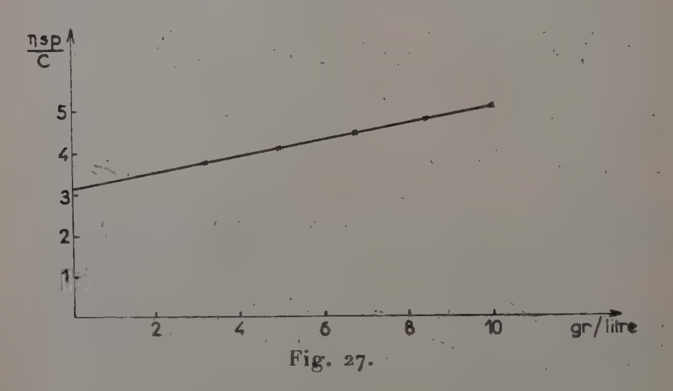


Fig. 27.

Les mesures étant effectuées à 25°, nous appliquons la correction :

$$\eta^{20}_{\text{intr.}} = \frac{\eta_{20} - \eta_0}{\eta_0} = 1{,}07^{\frac{t-20}{10}} \times \frac{\eta_t - \eta_0}{\eta_0}$$

pour pouvoir appliquer la formule de Sakarachi (48) :

$$\text{Log}_{10}\,\chi = 1{,}613 \text{ Log } \frac{\eta^{20}_{\text{intr.}} \times 10^4}{8{,}87}$$

χ est le degré de polymérisation.

Dans notre étude, nous obtenons :

$$\text{Log}_{10}\,\chi = 1{,}613 \text{ Log } \frac{310}{8{,}87}$$

$$\chi = 690.$$

D'où le poids moléculaire du Rhodoviol BS 100 : *30 000*.

Influence de l'alcool polyvinylique sur la surtension du cuivre en solution de nitrate de cuivre.

Comme dans le cas du sulfate de cuivre, lorsqu'on ajoute de l'alcool polyvinylique dans la solution de $Cu(NO_3)_2$ M/10 on observe une augmentation considérable de la surtension et un déplacement

u relèvement de la courbe de surtension-intensité de courant. Les ésultats expérimentaux obtenus dans l'étude de l'augmentation de

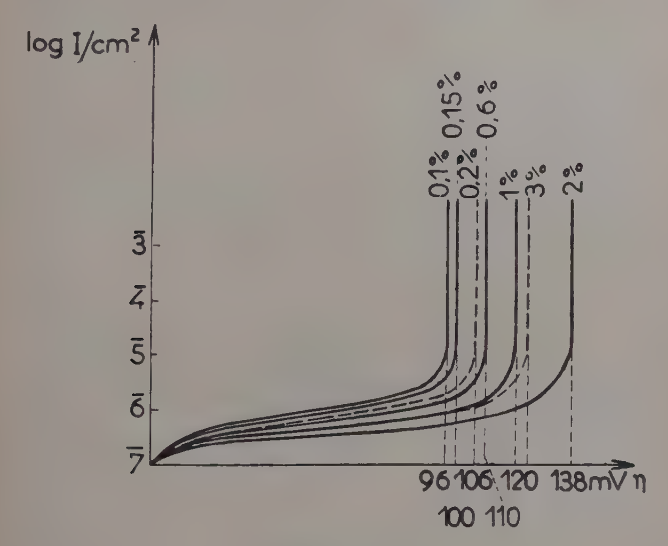


Fig. 28.

a surtension en fonction de la concentration de l'alcool polyvinylique nous permettent de construire les courbes données à la figure 28.

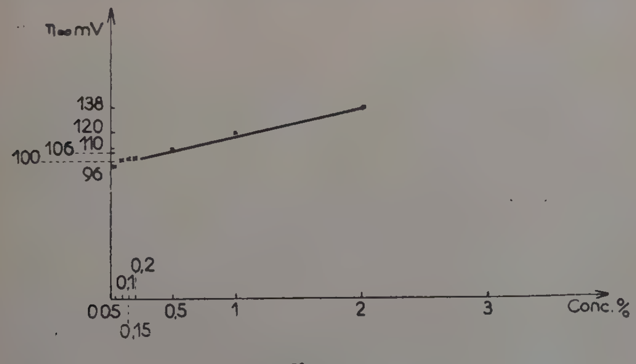


Fig. 29.

Le déplacement croît linéairement dans un certain domaine de concentration et atteint un maximum au delà duquel η_∞ semble diminuer.

La courbe représentant la variation de η_∞ en fonction de la concentration de l'alcool polyvinylique est représentée sur la figure 29.

Il faut remarquer au sujet de cette courbe que les premiers points représentant de faibles augmentations de la concentration ne sont pas très certains car les variations de la surtension limite étant très petites ils se trouvent dans les limites de l'erreur expérimentale.

Si l'on compare les données expérimentales obtenues pour le nitrate et celles obtenues précédemment pour le sulfate, il y a une différence très nette de l'influence de l'alcool polyvinylique sur la surtension du cuivre du point de vue quantitatif. Pour une même concentration en alcool dans les deux électrolytes, 1 p. 100 par exem-

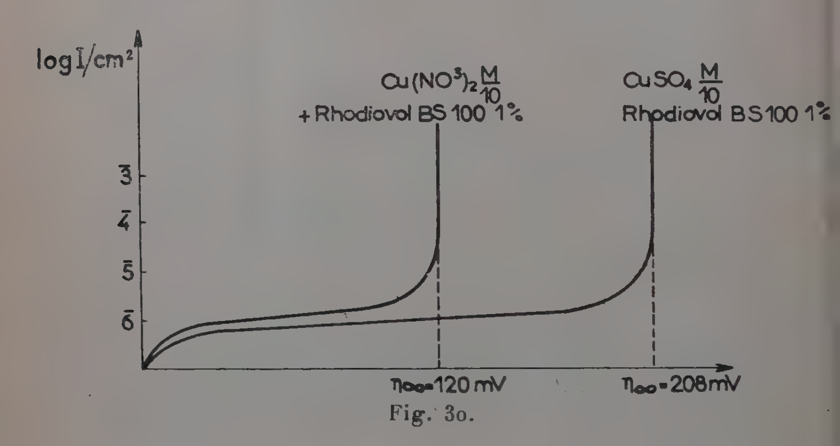


Fig. 30.

ple, les η_∞ sont respectivement $\eta_\infty = 208$ mV pour le $CuSO_4$ M/10 et $\eta_\infty = 120$ mV pour le $Cu(NO_3)_2$ M/10. Les courbes expérimentales sont représentées sur la figure 30.

Si l'on compare l'influence de l'alcool polyvinylique sur les différents sels de cuivre, il est évident que l'anion joue un rôle très important dans la formation des associations polaires entre l'électrolyte et le polymère. Si l'on admet que l'électrolyte se fixe sur la macromolécule en formant un système ternaire : alcool polyvinylique-eau-électrolyte, le taux de l'électrolyte fixé dépend surtout de la nature de l'électrolyte. D'après les résultats obtenus on peut conclure que le pourcentage des ions Cu^{++} engagés dans un ensemble alcool polyvinylique-eau-sulfate de cuivre est beaucoup plus grand que celui engagé dans l'association alcool polyvinylique-eau-nitrate de cuivre.

Influence de l'alcool polyvinylique sur la surtension du cuivre en solution de $Cu_3(PO_4)_2 + H_3PO_4$.

Ici, bien que l'effet paraît au premier abord totalement différent, il trouve encore son explication dans l'hypothèse générale que nous avons émise.

En effet, lorsqu'on ajoute de l'alcool polyvinylique dans la solution de $Cu_3(PO_4)_2 \frac{N}{10} + H_3PO_4$ 2M, on observe une diminution de la surtension, ce qui correspond à un déplacement du relèvement de la courbe

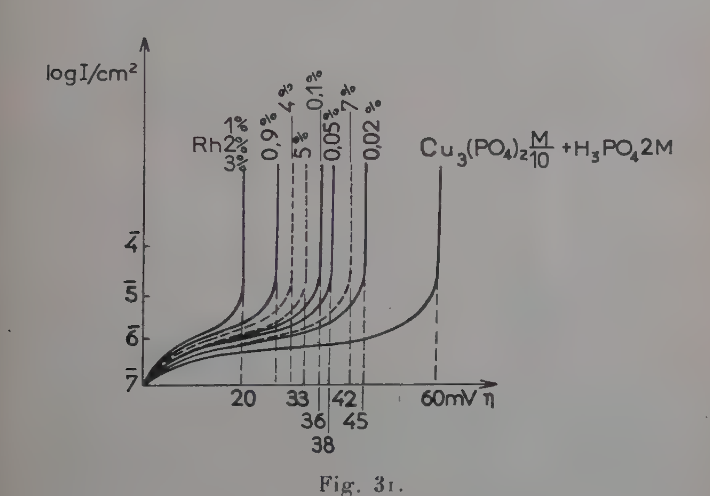


Fig. 31.

de surtension-intensité de courant vers les faibles surtensions (fig. 31).

Cette diminution de η_∞ est proportionnelle à la concentration d'alcool polyvinylique ajouté : elle est considérable pour les très faibles concentrations, devient stationnaire pour les concentrations comprises entre 1 et 3 p. 100 et disparaît progressivement ensuite avec l'augmentation de la concentration.

Les points sur la figure 32 présentent la valeur moyenne de plusieurs déterminations et doivent être considérés comme approchés étant donné le peu de pression dans la mesure de la surtension limite.

Les variations de η_∞ semblent être exactement opposées à celles observées pour des solutions de sels de cuivre dans lesquelles nous

n'avions pas ajouté d'acides minéraux. Dans ce dernier cas on pouvait parler d'une diminution de la concentration de l'ion Cu^{++} dans la solution du fait de la formation de complexes ternaires alcool polyvinylique-eau-électrolyte. Dans le cas des solutions de phosphate et acide phosphorique nous sommes en présence de l'effet contraire pour l'ion Cu^{++}. La surtension pour laquelle l'énergie d'activation nécessaire pour le passage de l'ion solvaté à l'ion sec devient très faible, est plus petite pour les solutions avec l'alcool polyvinylique que pour les solutions de sel pur. En solution aqueuse les ions Cu^{++} et H^{+} sont hydratés de même que les ions PO_4^{---} dont la charge totale est grande et dont le rayon doit être de l'ordre de 2,90 Å (49). Dans une solution très riche en acide phosphorique (2 M) presque toutes les molécules d'eau sont orientées dans le champ des ions et lorsqu'on ajoute de l'alcool polyvinylique ce dernier s'hydrate en enlevant un certain nombre de molécules d'eau d'hydratation de l'ion Cu^{++}. De ce fait l'activité des ions Cu^{++} augmente et l'énergie d'activation de la décharge diminue.

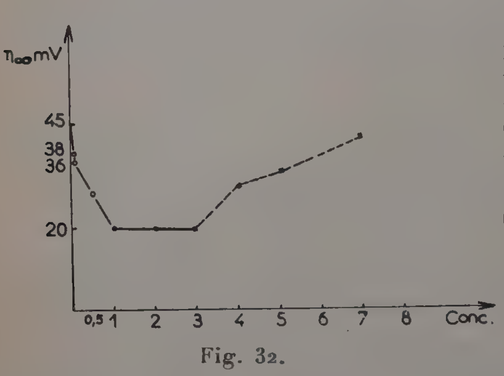


Fig. 32.

Cette augmentation de l'activité se traduit par un déplacement de η_∞ vers les faibles surtensions. L'augmentation de l'activité de l'ion Cu^{++} est proportionnelle à la concentration de l'alcool polyvinylique et atteint un maximum au delà duquel cet effet semble diminuer.

Influence de l'alcool polyvinylique sur la surtension du cuivre en solution d'acétate de cuivre.

Le tracé des courbes densité de courant-surtension (10) ne nous a pas permis de mettre en évidence d'une façon très nette l'action de l'alcool polyvinylique. Alors que dans le cas d'autres électrolytes tels que $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, $Cu_3(PO_4)_2$, nous avons observé un déplacement très net de la surtension limite, dans le cas de l'acétate les

variations de η_∞ sont très faibles. Les courbes que nous avons tracées sont toujours très rapprochées.

M. Y. Doucet a effectué dans le laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de Dijon, une étude très intéressante sur l'activité de l'acétate de cuivre en présence de macromolécules. Y. Doucet vient de publier avec J. P. Guignard (29) une note dans laquelle il constate que dans le domaine de concentrations dans lequel nous travaillons l'acétate de cuivre serait dissocié en deux ions et que la pente de la courbe des abaissements molaires serait imputable aux forces interioniques ou à toute autre cause d'écart à l'idéalité mais pas uniquement à une dissociation d'Arrhenius. En adoptant l'idée que la molécule d'acétate est entourée d'un cortège de n molécules d'eau, si la molarité en solution d'acétate pur est m, l'alcool polyvinylique que l'on ajoute retirerait mn molécules d'eau liées. La molarité effective devient alors :

$$m' = \frac{m}{1 - 0{,}018\ mn}.$$

L'application numérique pour $m = 0{,}1$, $\theta/m = 3{,}42$, donne $n = 59$.

Ainsi l'acétate de cuivre en solution pure serait fortement solvaté, comme nous l'avons démontré par l'étude viscosimétrique (11) et l'addition de 1 p. 100 d'alcool polyvinylique enlèverait, en s'hydratant lui-même, une soixantaine de molécules d'eau à chaque molécule d'acétate, à la molarité 0,1.

Energie d'activation de la décharge du cuivre à partir de solution additionnée de macromolécules. — Pour calculer l'énergie d'activation du cuivre dans des solutions additionnées d'alcool polyvinylique, nous avons entrepris des expériences avec un dispositif employant la cathode à goutte d'amalgame à 1 p. 100 de cuivre. Les solutions de $CuSO_4\ \frac{M}{10}$ qui contiennent 0,1 p. 100 d'alcool polyvinylique ont été étudiées à différentes températures entre 0° et 50°. Des différentes courbes de surtension on peut calculer l'énergie d'activation relative.

$$W = 5\,000 \text{ cal.}$$

On obtient ici une énergie d'activation supérieure à celle obtenue pour une solution de $CuSO_4\ \frac{M}{10}$ pur. On pourrait attribuer cet écart aux différentes structures des complexes solvatés. Comme nous l'avons supposé dans l'étude de l'influence des macromolécules sur les phénomènes de surtension il se forme probablement un complexe Cu-eau-macromolécule qui ainsi exigerait une énergie plus grande pour libérer l'ion Cu^{++} que le complexe Cu-eau.

A l'augmentation de la surtension correspond donc une augmentation de l'énergie d'activation. Ce parallélisme est en rapport avec la concentration du composé macromoléculaire additionné.

Conclusion.

La grande amélioration du dépôt électrolytique que provoque l'addition des macromolécules au bain d'électrolyse a suscité cette étude. On constate d'abord une augmentation très nette de la surtension jusqu'à un certain maximum, après quoi la surtension limite diminue avec l'augmentation de la concentration. Le fait d'attribuer l'augmentation de la surtension limite à la formation d'un système ternaire électrolyte-eau-polymère n'exclut pas un effet de désolvatation partielle de l'ion Cu^{++}, mais cet effet est très petit pour les faibles concentrations en polymère. Lorsque la concentration en macromolécules augmente la désolvatation commence à prendre l'avantage sur la formation des associations polaires entre l'électrolyte et la macromolécule, nous voyons la surtension diminuée. Il y a des cas où ces effets sont inversés, notamment lorsqu'il y a déjà dans la solution étudiée des ions dont la forte solvatation diminue le degré d'hydratation du cuivre. C'est précisément ce que nous avons vu dans le cas du $(PO_4)_2Cu_3$ additionné de PO_4H_3 à forte concentration : la surtension limite diminue d'abord, passe par un minimum et augmente ensuite avec la concentration en alcool polyvinylique.

Nous voyons donc que la connaissance précise de la nature des substances ajoutées et leur comportement dans la solution nous permet de prévoir et d'interpréter le mécanisme de l'électrolyse.

QUATRIÈME PARTIE

Viscosité des solutions d'électrolytes.

Dans la recherche d'une méthode qui nous permettrait d'avoir une idée précise de l'état de solvatation des ions, nous avons fait de nombreuses mesures de viscosité et essayé de les interpréter dans le cadre des conceptions actuelles de la viscosité des électrolytes.

Dans cette étude, nous considérons les ions comme des sphères auxquelles viennent s'accoler des molécules d'eau en augmentant le volume effectif. En se basant sur cette image de complexe solvaté notablement plus grand que l'ion initial, on peut appliquer dans

notre étude la théorie d'Einstein (25) qui, dès 1906 avait, cherché à utiliser la viscosité pour le calcul des dimensions des molécules.

Einstein suppose la solution faite de molécules non chargées, assez grosses par rapport à celles du solvant, pour qu'on puisse considérer celui-ci comme un milieu continu.

La mobilité d'une molécule en solution, diminuée par les frottements des particules qui l'environnent serait soumise aux mêmes lois qu'une particule libre suspendue dans le solvant. Dans ces conditions on peut appliquer les principes de l'hydrodynamique dans lesquels le fluide est considéré comme homogène en faisant ainsi abstraction de sa structure moléculaire.

Soit un fluide homogène incompressible avec un coefficient de frottement k, le mouvement d'une région G du fluide peut être considéré comme la superposition de trois mouvements :

1) un transfert parallèle des particules du fluide qui ne change pas leur distribution relative,

2) une révolution (torsion) du fluide qui ne change pas la distribution relative des particules du fluide,

3) un mouvement de dilatation dans les trois directions.

La sphère dans cette région G, est de dimension très inférieure à celle de G. La molécule considérée n'aurait aucune influence sur les mouvements 1 et 2.

On cherche ensuite l'énergie qui serait transformée en chaleur dans le fluide par la particule du rayon R. Cette énergie W est égale au travail mécanique du fluide :

$$W = \int (X_n u + Y_n v + Z_n w) ds.$$

On trouve ainsi pour l'énergie dissipée :

$$W = 2(A^2 + B^2 + C^2)k(V - \Phi)$$

et on pose :

$$\delta^2 = A^2 + B^2 + C^2.$$

Lorsqu'il n'y a pas de corpuscules suspendus, l'énergie dissipée dans le volume V est :

$$W_0 = 2\delta^2 kV.$$

La présence de particules en suspension diminue donc l'énergie dissipée de $2\delta^2 kV$.

On montre ensuite que s'il y a n sphères par unité de volume, les quantités analogues aux (A) sont $A' = A(1 - \varphi)$ en posant $\varphi = \frac{\Phi}{V}$. Avec $\delta'^2 = A'^2 + B'^2 + C'^2$, on aurait $\delta'^2 = \delta^2(1 - 2\varphi)$. On trouve après calcul que, par unité de temps et de volume, l'énergie dissipée est :

$$W' = 2\delta^2 k(1 - \varphi).$$

En désignant par k' le coefficient de frottement du mélange nous avons :

$$W' = 2\delta'^2 k'.$$

En négligeant les infiniment petits d'ordre supérieur on tire des trois dernières équations :

$$k' = k(1 + \varphi).$$

En 1911, Einstein (26) publie une note dans laquelle il mentionne une lettre qui lui a été adressée par Marcelin qui a entrepris sous la direction de J. Perrin une étude viscosimétrique de suspensions et qui trouve des viscosités plus élevées que celles prévues par la théorie. Les calculs ont été repris et on aboutit cette fois à l'équation qui donne l'énergie :

$$W = 2\delta^2 k\left(V + \frac{1}{2}\Phi\right)$$

ce qui donne :

$$k' = k(1 + \varphi).$$

En remplaçant k par η la viscosité, la formule d'Einstein s'écrit :

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi).$$

Cette formule a été appliquée aux solutions aqueuses d'électrolytes pour la première fois par E. Darmois (21).

La littérature concernant la viscosité des solutions aqueuses est considérable. Les premières expériences remontent à Poiseuille (1847). Arrhenius (1887) a fait également des expériences sur la viscosité des solutions et a proposé une formule de la forme :

$$\eta = \eta_0 A^c$$

η étant la viscosité de la solution de concentration c et η_0 la viscosité du solvant. Quelques auteurs affirment avoir vérifié cette formule pour certains sels dans le domaine des concentrations moyennes. Gruneisen (32) a montré que η n'est pas proportionnel aux faibles concentrations ; il a tenté de représenter $\frac{\eta}{\eta_0} - 1$ par une formule en c. Cette formule renferme le degré de dissociation du sel qui est aussi une fonction de c.

Jones et Dole (38) ont étudié la viscosité des solutions de $BaCl_2$. La discussion de leurs expériences et de celles de Gruneisen et Applebey (1) donne les résultats suivants : si l'on introduit la fluidité relative $\frac{\eta_0}{\eta} = \varphi$, celle-ci peut s'exprimer par la relation :

$$\varphi = 1 - A\sqrt{c} + Bc$$

et le frottement intérieur par la relation :

$$\eta = \frac{\varphi}{\eta_0} = \eta_0[1 + A\sqrt{c} + (A^2 - B)c + \ldots]$$

A, nul pour les non-électrolytes, est positif pour tous les électrolytes. Pour le $BaCl_2$, on a : $A = 0{,}0201$ et $B = -0{,}2009$.

Falkenhagen (22) et ses collaborateurs ont proposé une théorie électrostatique pour expliquer les variations de la viscosité avec la concentration. Cette théorie admet selon Debye et Hückel qu'un ion de l'électrolyte est accompagné en moyenne dans le temps par un nuage de signe contraire. L'ion primitivement symétrique subit une certaine déformation du fait du gradient de vitesse qui existe dans l'électrolyte. La densité électronique additionnelle dans le nuage de l'ion est proportionnelle à une fonction sphérique du deuxième ordre S, elle se représente par la relation :

$$\pi_1 = S_1(\theta_1\varphi)R(r)$$

où :

$$+ S = -3 \cos\theta \sin\theta \cos\varphi.$$

Dans le cas d'un électrolyte dont les ions ont même mobilité la fonction de distance s'écrit :

$$R = \frac{e}{u'} \frac{\tilde{b} r e^{-\chi r} \chi^2}{96 D_0 k T}$$

où D_0 est la constante diélectrique du milieu, $\tilde{b}$ le gradient de vitesse, k la constante de Boltzmann et $1/\chi$ l'épaisseur du nuage d'ions.

La fonction R varie avec la distance et dépend de la concentration. Du fait des lignes de force résultant des charges additionnelles il s'exerce sur l'ion une force de caractère tensoriel. L'action totale est proportionnelle au gradient de vitesse, le facteur de proportionnalité représente le terme additionnel de frottement interne provenant des actions interioniques. Si η est le frottement interne de l'électrolyte de concentration c et η_0 celui du solvant pur, il vient pour les solutions diluées :

$$\eta = \eta_0(1 + A\sqrt{c}).$$

Dans le cas général l'expression trouvée pour A, est :

$$A = \frac{1{,}461}{\eta_0\sqrt{D_0 T}} \sqrt{\frac{\nu_1 |Z_1|}{|Z_1| + |Z_2|}} \left[\frac{l_{1\infty}|Z_2^2| + l_{2\infty}|Z_1^2|}{4 l_{1\infty} l_{2\infty}} - \frac{(|Z_2| l_{1\infty} - |Z_1| l_{2\infty})^2}{\left[\sqrt{l_{1\infty} + l_{2\infty}} + \sqrt{|Z_2| l_{1\infty} + |Z_1| l_{2\infty}} \sqrt{\frac{|Z_1| + |Z_2|}{|Z_1 Z_2|}}\right]^2} \right]$$

$|Z_1|$ et $|Z_2|$ sont les valeurs absolues des valences des deux ions du sel, $l_{1\infty}$ et $l_{2\infty}$ sont les conductibilités équivalentes des deux ions,

ν est le nombre des ions de valence Z donnés par la dissolution d'une molécule.

Les valeurs de A obtenues par cette formule sont d'habitude en bon accord avec les A obtenus expérimentalement. Il semble admis actuellement que la théorie de Falkenhagen (29) donne le premier terme A du développement.

E. Darmois a fait remarquer que la théorie d'Einstein donne précisément un terme de la forme Bc dans $\frac{\eta}{\eta_0} - 1$. En admettant que les ions donnés par la dissociation sont sphériques, de volume total v pour une molécule, on a pour c molécules par litre un volume $cv.6{,}03 . 10^{23}$. On a donc :

$$\varphi = \frac{cv\, 6{,}03 . 10^{23}}{10^3} = cv.6{,}03 . 10^{20}$$

v étant en $\mathring{A}^3$ (10^{-24} cm^3), $\varphi = cv.6{,}03 . 10^{-4}$ et $2{,}5\varphi = 0{,}0015cv$.

Si « l'effet Einstein » est seul responsable de l'augmentation de η on doit avoir $B = 0{,}0015v$.

Mlle Sutra a fait dans sa thèse (50) une extension de la théorie d'Einstein en calculant le deuxième terme du développement. On trouve par ce calcul l'énergie dissipée :

$$W = 2\delta^2 k V\left(1 + \frac{\varphi}{2} - \frac{15}{2}\varphi^2\right)$$

et finalement pour la viscosité :

$$\eta = \eta_0(1 + 2{,}5\varphi - 3{,}5\varphi^2).$$

En admettant la dissociation incomplète des électrolytes, comme Mlle Sutra l'a fait dans sa thèse, on peut calculer :

1° que le terme de Falkenhagen s'écrit :

$$A\sqrt{\alpha c} = A\sqrt{c}\left(1 - \frac{c}{K} + \frac{2c^2}{K^2}\right)^{1/2};$$

2° que le terme d'Einstein s'écrit $0{,}0015c[v\alpha + v'(1 - \alpha)]$ où v est la somme des volumes des ions donnés par la molécule, v' celui de la molécule. En développant $\sqrt{c}$, il vient :

$$\eta_r - 1 = A\sqrt{c} + 0{,}0015vc - \frac{A}{2K}c^{3/2} - \frac{0{,}0015c^2}{K}(v - v') + \dots$$

Nous voyons apparaître ici un nouveau terme en $c^{3/2}$ avec le signe moins, ce terme est attribué généralement à la dissociation incomplète de l'électrolyte et permet de calculer la constante de dissociation K.

Si le sel dissous est un sel ternaire du type A_2C ou AC_2, en admet-

tant toujours les deux hypothèses précédentes, l'équation de la viscosité en fonction de la concentration s'écrit :

$$\eta_r - 1 = A\sqrt{c} + 0{,}0015vc - \frac{A}{2K} c^{5/2} - 0{,}0015 \frac{c^3}{K}(v - v') + \dots$$

Le terme en $c^{5/2}$ est négatif et a la même signification que dans le cas précédent.

Etude viscosimétrique de solutions d'acétate de cuivre.

Par des mesures viscosimétriques à différentes concentrations nous essayons de déterminer le volume effectif des ions dans la solution considérée et de voir leur arrangement dans la phase liquide.

Pour effectuer les mesures, nous avons travaillé avec un tube viscosimétrique spécialement conçu pour cette étude. La partie principale de ce tube est un capillaire de 10 cm de longueur et de 0,4 mm de diamètre qui communique par son extrémité inférieure avec un réservoir et à sa partie supérieure avec deux boules de capacité déterminée. On mesure le temps de chute du liquide entre les deux repères *a* et *b*, c'est-à-dire le temps que met le liquide de volume V_1 à s'écouler à travers le capillaire. La capacité de la boule V_2 est telle que nous ayons pour le domaine des concentrations dans lequel nous travaillons un temps d'écoulement moyen de 1 000 secondes. L'erreur admise pour chaque mesure est de 1/10 seconde, l'erreur relative est donc de 10^{-4} secondes. Avec le dispositif que nous avons adopté nous diminuons, d'autre part, au maximum l'erreur qui proviendrait des dilutions successives dans des récipients à part, ce qui nécessiterait lavage et séchage après chaque mesure du tube viscosimétrique. Nous avons, en effet, adjoint au tube un réservoir R de capacité, 100 cm³ environ et toutes les dilutions se font dans ce réservoir en ajoutant des quantités d'eau bidistillée préalablement calculées.

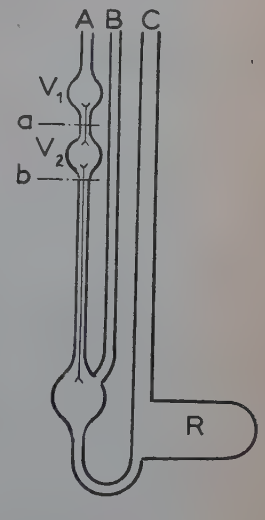


Fig. 33.

Dans chaque expérience pour construire une courbe viscosimétrique nous partons de 20 cm³ de solution iniitale à la concentration la plus élevée que nous diluons ensuite. Les solutions d'acétate de cuivre sont préparées de la façon suivante : pour éviter le passage au sel basique

qui s'obtient à 70° nous faisons dissoudre à froid 2 g de $Cu(CH_3COO)_2H_2O$ neutre, pur cristallisé « Prolabo », P. M. = 199,67, dans 100 cm³ d'eau bidistillée fraîche. La dissolution ne se fait pas immédiatement il faut attendre au moins une journée avant de voir tous les cristaux se dissoudre. De la solution ainsi obtenue nous prélevons 20 cm³ que nous introduisons dans le réservoir R du tube viscosimétrique par le tube *c*. Après agitation le tube viscosimétrique est laissé dans le thermostat à eau maintenu à température rigoureusement constante 25° ± 0,2 par agitation énergique et réglage automa-

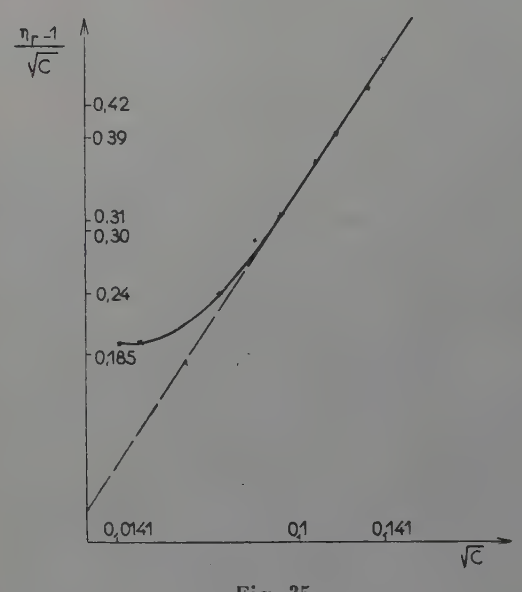


Fig. 35.

tique de la résistance chauffante au moyen d'un thermomètre à contact précis au 1/100 de degré et d'un « servocontact ».

Le thermostat et le montage complet sont présentés sur la figure 34.

Pour chaque concentration, nous effectuons 5 à 6 mesures et nous prenons la valeur moyenne. Les résultats expérimentaux sont exprimés sur le graphique 35.

On peut considérer que la courbe expérimentale obtenue est composée de deux parties. C'est une droite pour les concentrations comprises entre 0,02 et 0,008 g/cm³, puis à mesure que la concentration diminue, nous voyons se dessiner une branche parabolique. Cette apparence de discontinuité pourraît être due au fait que pour des concentrations faibles ou moyennes les sphères qui forment les ions

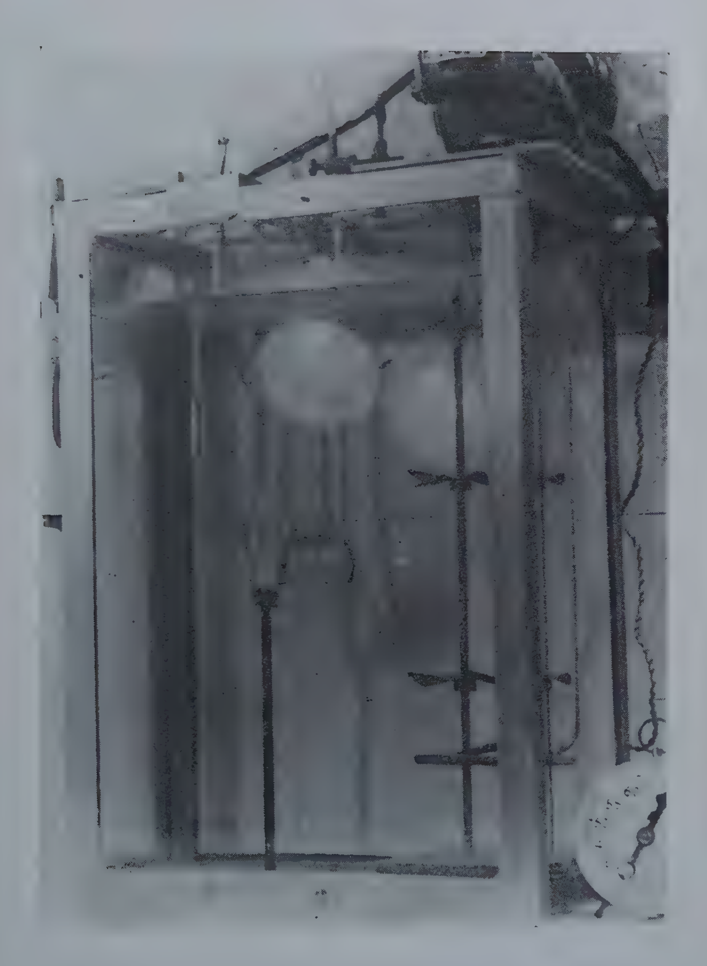


Fig. 34.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

entourés de leur eau d'hydratation se touchent et établissent un régime continu dont dépend la viscosité de la solution et qui est une fonction de la concentration. Pour de très faibles concentrations le nombre de sphères du solvant prédomine de beaucoup le nombre de sphères formées par les ions hydratés : le régime de distribution change et la viscosité est beaucoup plus l'effet d'écoulement du solvant que du soluté. Il s'établit un régime de distribution irrégulière et la viscosité tend très rapidement vers celle du solvant.

Cette même discontinuité peut être observée dans la courbe de conductivité. Nous avons fait des mesures de conductivité de l'acétate

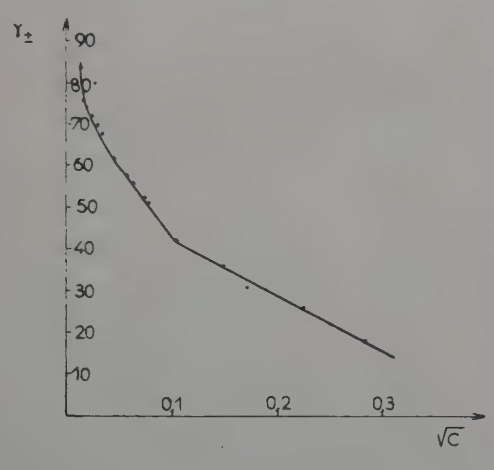


Fig. 36.

de cuivre pour les mêmes concentrations et dans les mêmes conditions ($t^0 = 25^\circ \pm 0,2$) avec une cellule Philips ($K = 1,42$) et le pont construit par M. Vergnole.

Les résultats obtenus sont présentés dans le graphique 36.

M. Doucet nous a communiqué un tableau de résultats obtenus par l'étude cryométrique de l'acétate de cuivre faite dans le laboratoire de physique de la Faculté des Sciences de Dijon. Nous avons construit la courbe exprimant l'activité moyenne $a_\pm$ en fonction de la concentration m (tableau III) d'où il est évident que ce sel ne suit la loi de Debye-Hückel que pour de très faibles concentrations et que la courbe peut être séparée en deux parties, l'une approximativement rectiligne et l'autre une branche parabolique.

TABLEAU III

m	0,01	0,02	0,035	0,05	0,075	0,10	0,125
$\gamma_{\pm}$	0,488	0,364	0,282	0,239	0,201	0,176	0,152

Dans la recherche d'une explication des résultats obtenus par les mesures viscosimétriques de l'acétate de cuivre nous nous appuyons

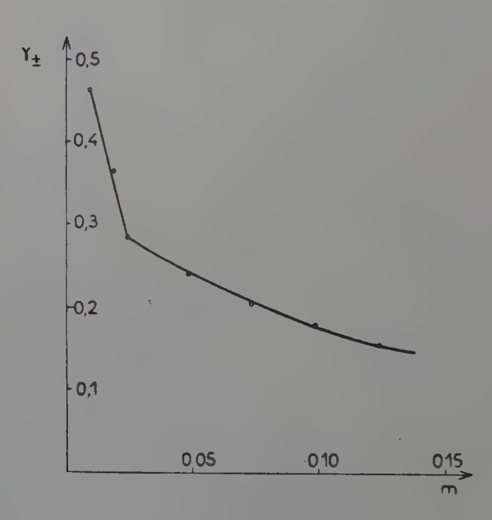


Fig. 37.

sur l'hypothèse d'Einstein : les particules dissoutes sont des sphères et le solvant un milieu continu auquel on applique l'hydrodynamique des milieux continus :

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi)$$

φ est le rapport du volume total des sphères dissoutes au volume du solvant.

L'ensemble des résultats expérimentaux peut être représenté par l'équation :

$$\frac{\eta_r - 1}{\sqrt{c}} = A + B\sqrt{c} + Dc^2.$$

A est le coefficient de Falkenhagen caractéristique pour l'électrolyte en solution qui peut être calculée par l'équation :

$$A = \frac{1.461}{\eta_0 \sqrt{D_0 T}} \sqrt{\frac{\nu_1 |Z_1|}{|Z_1| + |Z_2|}}$$
$$\left[\frac{l_{1\infty} |Z_2^2| + l_{2\infty} |Z_1^2|}{4 l_{1\infty} l_{2\infty}} - \frac{(|Z_2| l_{1\infty} - |Z_1| l_{2\infty})^2}{\left[\sqrt{l_{1\infty} + l_{2\infty}} + \sqrt{|Z_2| l_{1\infty} + |Z_1| l_{2\infty}} \sqrt{\frac{|Z_1| + |Z_2|}{|Z_1 Z_2|}}\right]^2} \right]$$

où nous prenons pour CH_3COO^-, $l_1 = 40,9$ et pour Cu^{++}, $l_{2\infty} = 50$ (18). Par le calcul nous obtenons le coefficient $A = 0,0224$, c'est bien la valeur que l'on obtient par l'extrapolation sur l'axe des φ pour $c = 0$.

Si nous exprimons la courbe expérimentale par l'équation :

$$\varphi = A + B\sqrt{c} + Dc^2$$

en considérant les valeurs :

$$c_1 = 0,02 \qquad \sqrt{c_1} = 0,141 \qquad \varphi_1 = 0,47$$
$$c_2 = 0,008 \qquad \sqrt{c_2} = 0,09 \qquad \varphi_2 = 0,31$$

nous pouvons calculer les coefficients B et D de l'équation expérimentale et nous obtenons :

$$B = 3,2 \qquad D = -10.$$

Le signe moins devant D indique notamment une dissociation incomplète de l'électrolyte en solution, puisqu'en admettant l'exactitude de la « formule de dilution » on identifie D à $A/2K$. Nous pouvons donc calculer la constante de dissociation de l'acétate de cuivre dans le domaine des concentrations considérées :

$$D = \frac{A}{2K} = \frac{0,0224}{2K}$$

$$K = \frac{0,0224}{20} = 11.10^{-4}.$$

Si l'on compare l'équation d'Einstein qui donne la viscosité $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 2,5\,\varphi$ et l'équation obtenue empiriquement, on peut déduire le volume des particules en solution. En considérant les ions comme sphériques pour c molécules par litre nous aurons un volume total $cv.6,03.10^{23}$, v étant la somme des volumes des ions donnés par la molécule, ce qui donne :

$$\varphi = \frac{cv.6.10^{23}}{10^3} = 6.10^{20} cv \ (v \text{ en cm}^3)$$

comme nous employons v en $\mathring{A}^3$, c'est-à-dire 10^{-24} cm³ :

$$\varphi = 6{,}03 \,.\, 10^{-4} cv$$

et le terme $2{,}5\varphi$ de l'équation d'Einstein devient $0{,}0015cv$. Nous obtenons alors :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 0{,}0015cv,$$

d'autre part, nous avons l'équation empirique :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = A\sqrt{c} + Bc + Dc^{5/2} \,.$$

De ces deux équations nous pouvons tirer v :

$$v = \frac{1}{0{,}0015}\left(B + \frac{A}{\sqrt{c}} + Dc^{3/2}\right).$$

Nous voyons ainsi qu'en admettant que la viscosité d'une solution d'électrolyte est due à « l'effet Einstein », c'est-à-dire à l'influence des sphères, que sont les ions entourés de leur eau d'hydratation, sur l'écoulement du liquide, cette viscosité dépend essentiellement du volume de ces sphères qui, de son côté est une fonction de la concentration et de la dissociation des électrolytes. En faisant dépendre v de c, A et D, nous lions la viscosité à la nature de l'électrolyte par la fonction A, à son degré d'hydratation $f(\sqrt{c})$ et à son degré d'association par la fonction D. Etant donné que la grandeur des ions dépend de leur état de dissociation dans la solution donnée, nous exprimons leur volume effectif en solution en fonction de leur nature et de leur hydratation. Nous appellerons « volume du complexe solvaté » ce volume effectif des ions en solution. Il est difficile de donner des valeurs précises du « volume du complexe solvaté » pour chacun des ions en solution étant donné que le v que nous calculons est la somme des volumes des ions donnés par la molécule en solution : $v = \sum_k v_{ik}$. Nous pouvons seulement faire une estimation approximative en prenant en considération le degré d'hydratation de chacun des ions (Cu^{++} et CH_3COO^-) calculé par d'autres méthodes.

Etude viscosimétrique du sulfate de cuivre.

L'étude viscosimétrique du sulfate de cuivre a été faite plus d'une fois. Parmi les déterminations expérimentales nous devons mentionner les mesures d'Asmus (2) et les calculs donnés dans la thèse de Mlle Sutra.

Nous avons effectué des mesures de viscosité à 25° avec le viscosimètre décrit précédemment.

Si l'on porte en abscisse $\sqrt{c}$, et en ordonnée $\frac{\eta_r - 1}{\sqrt{c}}$, on obtient la courbe ci-dessous figure 38.

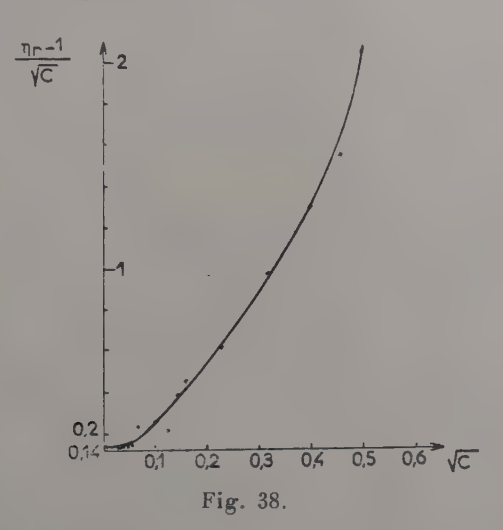


Fig. 38.

Cette courbe peut être représentée par l'équation :

$$\varphi = A + B\sqrt{c} + Dc$$

A est le coefficient de Falkenhagen qui, avec $l_{1\infty} = 80$ (SO_4^{--}) (41) et $l_{2\infty} = 54$ (Cu^{++}) (42) est A = 0,0230. Les coefficients B et D de l'équation empirique peuvent être calculés en prenant dans le tableau les valeurs :

$$\varphi_1 = 1,292 \qquad c_1 = 0,1495 \qquad \sqrt{c_1} = 0,387$$
$$\varphi_2 = 0,395 \qquad c_2 = 0,0199 \qquad \sqrt{c_2} = 0,141$$

des deux équations nous tirons B = 2,3 et D = 2,5. Si, comme le fait E. Darmois, nous comparons le terme B à l'équation d'Einstein, nous avons un moyen de calculer le volume de la molécule hydratée :

$$B = 0,0015v \qquad \text{d'où} \qquad v = \frac{2,3}{0,0015} = 1\,530\ \text{Å}^3$$

au lieu de 197 Å^3 volume de Stokes. En solution diluée les ions Cu^{++} et SO_4^{--} seront donc beaucoup plus hydratés que ne le prévoit la loi de Stokes. Ainsi l'ion Cu^{++} aurait un rayon de 5,6 Å. Avec le rayon

de Stokes nous aurions obtenu $r_s - r_c = 2{,}47$ et comme la molécule d'eau a un diamètre de 2,8 Å on voit mal quel serait le modèle de l'ion solvaté ; notre calcul donne $r_h - r_c = 4{,}4$ Å, on peut imaginer qu'autour de l'ion Cu^{++} se trouvent 2 couches de molécules d'eau.

Si nous admettons la conception de Davies (23), pour qui le $CuSO_4$ n'est pas complètement dissocié, avec la constante $K = 4{,}5 . 10^{-3}$ que cet auteur donne, on pourrait calculer $\frac{A}{2K} = 2{,}5$, c'est bien ce que nous obtenons pour le coefficient D, seulement pour que ce coefficient désigne une dissociation incomplète il aurait fallu qu'il ait le signe moins.

Etude viscosimétrique du nitrate de cuivre.

Le nitrate de cuivre étant très soluble permet de construire une courbe de viscosité en fonction de la concentration assez étendue. Les concentrations que nous avons étudiées vont de 5 M jusqu'à 0,001 M. Pour pouvoir effectuer les corrections de densité des solutions nous avons établi les courbes :

$$\frac{ds - dP}{P} = f(P \text{ p. } 100)$$

desquelles nous avons pu tirer la densité des solutions à 25° pour chaque concentration donnée. En prenant en considération la densité de la solution la viscosité spécifique s'écrit :

$$\eta_r - 1 = \frac{td - t_0 d_0}{t_0 d_0}$$

où t est le temps d'écoulement du liquide à la densité d et t_0 celui du solvant dont la densité est d_0.

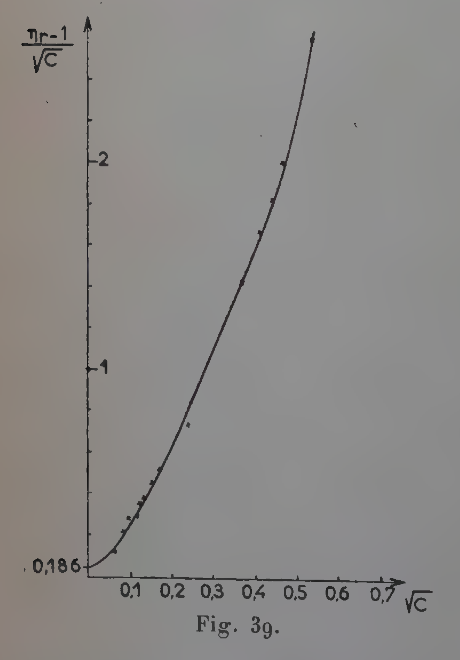


Fig. 39.

Les résultats obtenus expérimentalement sont donnés dans le tableau V et représentés sur le graphique 39.

Avec les mêmes hypothèses que celles faites dans le cas de l'acétate

de cuivre nous pouvons admettre que l'ensemble des résultats expérimentaux est représenté par l'équation :

$$\eta_r - 1 = A + Bc + Dc^2$$

A est le coefficient de Falkenhagen caractéristique pour l'électrolyte en solution. En prenant pour NO_3^-, $l_1 = l_\infty = 71,44$ et pour Cu^{++}, $l_2 = l_\infty = 54$, nous obtenons $A = 0,0186$.

Lorsqu'on trace la courbe $\varphi = \frac{\eta_r - 1}{\sqrt{c}} = f(\sqrt{c})$ il est facile d'extrapoler sur les axes de φ la valeur de A expérimentale pour $\sqrt{c} = 0$. La valeur obtenue par extrapolation, 0,02, est en bon accord avec le nombre obtenu par les calculs. Les coefficients B et D sont aussi calculables à partir de la courbe expérimentale dont l'équation est :

$$\varphi = A + Bc + Dc^2.$$

En effet, en considérant les valeurs :

$c_1 = 0,236$	$\sqrt{c_1} = 0,486$	$\varphi_1 = 1,050$
$c_2 = 0,0118$	$\sqrt{c_2} = 0,108$	$\varphi_2 = 0,1482$

nous obtenons $B = 1,2$ et $D = 8,2$. Le fait d'obtenir un D positif indique que l'électrolyte est complètement dissocié, ce qui est bien le cas du nitrate de cuivre.

Nous avons exposé précédemment (11) comment en comparant la formule empirique avec l'expression d'Einstein qui donne la viscosité spécifique nous pouvons déduire le volume du complexe solvaté. Dans le cas $Cu(NO_3)_2$ pour lequel $B = 1,2$, nous trouvons pour le volume moyen de la molécule solvaté :

$$v = \frac{1,2}{0\ 0015} = 800\ \text{Å}^3$$

et, pour l'ion Cu^{++}, $v = 267$ Å^3 donc le rayon de l'ion Cu^{++} solvaté serait environ 4 Å. On peut penser qu'en moyenne dans le temps de l'ion Cu^{++} aurait un peu plus d'une couche de molécules d'eau.

Conclusion.

Cette étude a été faite dans l'espoir de trouver une méthode d'évaluation comparative de l'état de solvatation des différents électrolytes en solution. C'est justement dans le cas des ions fortement hydratés qu'il serait le plus plausible d'appliquer l'hypothèse d'Einstein sur la

forme sphérique de la particule dans les calculs sur les mesures viscosimétriques. L'équation que nous établissons pour le volume effectif de l'ion solvaté, à partir de la théorie d'Einstein et de celle de Falkenhagen permet de retrouver des faits déjà bien connus notamment la diminution de l'hydratation à mesure que la concentration de l'électrolyte augmente. Cette expression :

$$V = \frac{1}{0{,}0015}\left(B + \frac{A}{\sqrt{c}} + Dc^{3/2}\right)$$

diffère un peu suivant que le sel est ou non entièrement dissocié le terme D est positif dans le premier cas et négatif dans le second. Pour des sels entièrement dissociés le volume du complexe solvaté devrait passer par un minimum en fonction de la concentration, ce que l'on observe expérimentalement dans bien des cas.

Pour pouvoir rapporter cette étude à l'électrolyse qui nous préoccupe plus spécialement il faut comparer les volumes calculés pour les différents sels. Le volume le plus petit que nous avons obtenu est celui de $Cu(NO_3)_2$, celui du $CuSO_4$ est plus grand et le volume du complexe solvaté de l'acétate de cuivre se détache très nettement. Nous devons tout de suite remarquer une grande analogie quantitative entre les nombres obtenus pour les volumes des ions solvatés et ceux trouvés dans des publications antérieures pour les surtensions limites des sels correspondants : la surtension limite dans le cas de $Cu(NO_3)_2$ est faible pour le $CuSO_4$, elle est un peu plus grande alors que pour l'acétate de cuivre, la surtension limite est très grande plusieurs fois celle du sulfate par exemple.

Nous voyons donc l'intérêt qu'il y a à chercher à connaître avec le plus d'exactitude possible le degré de solvatation des ions lorsqu'on se préoccupe d'électrolyse. Les ions fortement hydratés demanderaient une énergie plus grande pour se décharger par rapport aux ions plus faiblement hydratés. Il est possible de prévoir dans quel sens va varier la surtension lorsqu'on charge la nature de l'électrolyte.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Pour expliquer et systématiser les données exposées dans ce travail nous avons proposé une équation inspirée par la théorie de la vitesse absolue de la réaction.

L'équation qui exprime le courant cathodique lorsque le processus inverse (ionisation) est négligeable :

$$I_c = \varepsilon a_+ \frac{kT}{h} e^{-\frac{H+W_0-A}{RT}} e^{\frac{\alpha F}{RT}(\eta+v_0)}$$

contient deux termes caractéristiques du processus étudié qui sont justifiés par les résultats de l'expérience.

1) Le courant cathodique est proportionnel à l'activité de l'ion dont on étudie la décharge.

2) La variation de l'énergie libre entre l'état initial et l'état final est peut-être incomplètement représenté par la somme des termes, $\Delta F = H + W_0 - A$, représentant l'énergie de désolvatation H, l'énergie d'échange électronique W_0 et la chaleur dégagée par la pénétration de l'atome formé pendant la décharge dans le réseau cristallin, mais c'est la forme qui présente de manière la plus complète l'état actuel de nos connaissance sur le mécanisme de la décharge des ions.

L'hypothèse que l'énergie de désolvatation est le terme le plus important trouve sa justification dans les nombreuses vérifications expérimentales exposées dans ce travail. La détermination par des mesures viscosimétriques du volume effectif du complexe solvaté de plusieurs sels de cuivre nous permet de comparer ce volume à l'importance de la surtension et de là à l'énergie d'activation. En effet, la plus faible surtension limite pour la décharge de l'ion Cu^{++} a été trouvée à partir des solutions de nitrate de cuivre, c'est pour le nitrate de cuivre aussi que l'on trouve le plus petit volume de l'ion dans la solution. Nous sommes tentés de penser que l'énergie de désolvatation étant faible à cause du petit nombre de molécules d'eau qui entourent l'ion, la décharge est d'autant plus facile et la surtension moins élevée. Le volume du complexe solvaté en solution de sulfate de cuivre est supérieur à celui du nitrate ainsi que la surtension limite. Il y a une différence encore plus nette dans le cas de l'acétate : la surtension limite est très nettement détachée et éloignée vers les grandes valeurs ($\eta_\infty = 290$ mV pour l'acétate alors que $\eta_\infty = 58$ mV pour le sulfate et $\eta_\infty = 56$ mV pour le nitrate de cuivre). Il en est de même du volume de l'ion solvaté : les déterminations viscosimétriques donnent un très gros volume ionique.

L'étude de l'influence des différents facteurs extérieurs est aussi instructive à cet égard. Il est probable qu'il y a un effet de température mais nous avons admis qu'il puisse être faible afin de pouvoir calculer des valeurs moyennes de l'énergie d'activation relative. En adoptant comme méthode d'étude de la surtension l'électrode à goutte qui se révèle très fructueuse et permet une grande précision, nous avons pu calculer l'énergie d'activation d'un assez grand nombre de systèmes et obtenir des résultats cohérents. L'étude de l'influence de la concentration, par exemple est significative. En admettant l'hypothèse d'Einstein concernant la viscosité d'un liquide et en comparant l'expression théorique à laquelle elle aboutit à l'équation empirique

qui représente les courbes expérimentales on peut exprimer le volume du complexe solvaté par :

$$V = \frac{1}{0{,}0015}\left(B + \frac{A}{\sqrt{c}} - \frac{A}{2K}\,c^{3/2}\right).$$

Le volume diminue lorsque la concentration augmente, ceci nous laisse prévoir une diminution parallèle de l'énergie de désolvatation. En effet, pour une solution $CuSO_4$ M/10 nous calculons une énergie d'activation relative W = 4 000 cal alors, que pour une solution $CuSO_4$ M l'énergie d'activation est à peine 1 000 cal.

L'étude de l'influence des électrolytes « neutres » et de l'H^+ nous permet de généraliser cette conclusion. L'introduction dans la solution étudiée des ions qui s'hydratent fortement provoque une déshydratation partielle de l'ion Cu^{++} ce qui a pour résultat la diminution de l'énergie d'activation et se traduit par une diminution de la surtension.

L'effet des macromolécules est contraire, dans ce cas, il y aurait lieu d'admettre la formation d'une association électrolyte eau-macromolécules. L'extraction de l'ion serait dans ce cas plus difficile ce qui se traduit par une augmentation de l'énergie d'activation et de la surtension.

Laboratoire d'Electro-chimie de la Sorbonne, Paris.

BIBLIOGRAPHIE

1. N. P. Applebey. — *J. chem. Soc.*, 1910, **97**, 2000.
2. S. Asmus. — *Z. für Physik*, 1938, **108**, 491 ; *Ann. der Physik*, 1939, **35**, 1.
3. R. Audubert. — *C. R. Acad. Sci.*, 1923, **176**, 838.
4. R. Audubert. — *J. Chim. Phys.*, 1924, **21**, 351-352.
5. R. Audubert. — *J. Phys. Radium*, 1942 [8], **3**, 81-89.
6. R. Audubert et S. Cornevin. — *C. R. Acad. Sci.*, 1941, **213**, 234 ; *J. Chim. Phys.*, 1941, **38**, 46.
   G. Philbert. — *J. Chim. Phys.*, 1943, **40**, 157-168 et 195-206.
   M. Bonnemay. — *J. Chim. Phys.*, 1944, **41**, 218-224 ; 1945, **42**, 124-130.
7. M. Balkanski. — *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 921-923.
8. M. Balkanski. — *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 1421-1423.
9. M. Balkanski. — *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 2058-2060.
10. M. Balkanski. — *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **238**, 1221-1223.
11. M. Balkanski. — *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **238**, 2081-2083.
12. M. Bonnemay et Mlle A. Hamlin. — *C. R. Acad. Sci.*, 1946, **222**, 176-177.
13. M. Bonnemay. — *J. Chim. Phys.*, 1947, **44**, 187-196 ; 1949, **46**, 448-452.
14. Bowden et Agar. — *Am. Rep. Cem. Soc.*, 1938, **38**, 90.
15. J. A. V. Butler. — *Trans. Faraday Soc.*, 1924, **19**, 734-739.

16. J. A. V. Butler. — *Trans. Faraday Soc.*, 1932, **28**, 378-382; *Proc. Roy. Soc.*, 1936, A **157**, 432-433.
17. G. Champetier et Néel. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 308-314.
18. B. E. Conway. — *Electrochemical Data*, Elsevier, 1952.
19. Coster et Prins. — *J. de Phys.*, 1928, **9**, 153.
20. E. Darmois. — *Solvatation des ions*, Paris, 1946.
21. E. Darmois. — *J. de Phys.*, 1941, 2 (mémoire I).
E. Darmois. — *J. Chim. Phys.*, 1946 (mémoire II).
22. E. Darmois. — *J. Phys. Radium*, 1950, **11**, 577.
23. C. W. Devis. — *J. chem. Soc.*, 1930, **149**, 2410 et 2421.
24. Y. Doucet et J. P. Guignard. — *C. R. Acad. Sci.*, 1934, **238**, 1806-1808.
25. A. Einstein. — *Ann. der Physik.*, 1906, **19**, n° 4, 289.
26. A. Einstein. — *Ann. der Physik.*, 1911, **34**, 591.
27. H. Eyring. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, n° 2, 107.
28. H. Falkenhagen. — *Electrolytes*, Alcan, 1934.
29. H. Falkenhagen. — *Electrolyten*, Leipzig, 1953.
30. Frumkin. — *Z. phys. Chem.*, 1932, **160**, 116.
31. S. V. Gorbachev et R. M. Vasenin. — *Zh. Fiz. Khim.*, 1954, **28**, n° 1, 135.
32. E. Gruneisen. — *Wiss. Abhandel. Phys. Techn. Reichsans*, 1905, **4**, 151 et 237.
33. R. W. Gurney. — *Proc. Roy. Soc.*, 1931, A **134**, 137-154; 1932, A **136**, 378-391.
34. N. A. Isgarischev et S. Bergman. — *Z. für Electrochem.*, 1922, **28**, 47 50.
35. N. A. Isgarischev et Ch. Ravinkovitch. — *Z. phys. Chem.*, 1929, **140**, 235.
36. N. A. Isgarischev et L. Majorkova. — *Zh. Obsch Khim.*, 1936, **6**, 1208.
37. N. A. Isgarischev. et A. K. Beljaev. — *Zh. R. Fiz. Khim. Obsch. Sec. Khim.*, 1930, **62**, 233-249.
N. A. Isgarischev et N. M. Grousdeva. — *Zh. R. Fiz. Khim. Obsch. Soc. Khim.*, 1930, **62**, 241.
N. A. Isgarischev et M. G. Kachatourian. — *Dokl. Akad. Nauk.*
N. A. Isgarischev et A. A. Patrouna. — *Zh. Fiz. Khim.*, 1950, **24**, 881.
SSSR, 1948, **59**, 1125.
N. A. Isgarischev. — *Isv. Akad. Nauk O. Kh. N.*, 1950, **1**, 15.
38. Jones et Dole. — *J. am. chem. Soc.*, 1913, **51**, 2950.
39. E. V. Kiselova. — *Zh. Fiz. Khim.*, 1953, **27**, n° 3, 443.
40. C. Marie. — *C. R. Acad. Sci.*, 1908, **147**, 1400.
41. D. M. McInnes. — *J. Franklin Inst.*, 1938, **223**, 661.
42. B. B. Owen et B. W. Curry. — *J. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1066.
43. G. Philbert. — *J. Chim. Phys.*, 1943, **40**, 157.
44. G. Philbert. — *J. Chim. Phys.*, 1943, **40**, 195-206.
45. M. N. Polnikov. — *Zh. Obsch. Khim.*, 1949, **19**, 1583; 1951, **25**, 1005.
V. V. Mikhajlov. — *Zh. Obsch. Khim.*, 1954, **28**, n° 6, 1057.
46. Mlle M. Quintin. — *C. R. Acad. Sci.*, 1931, **193**, 846.
47. Randal. — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **159**, 83.
48. Sakarachi. — *J. Soc. Chim. Ind. Japan*, 1944, **47**, 133-156.
49. Mlle G. Sutra. — *J. Chim. Phys.*, 1946; **43**, 189.
50. Mlle G. Sutra. — *J. Chim. Phys.*, 1946, **43**, 290.

51. Mlle G. Sutra. — *J. Phys. Radium*, 1951, **12**, 673-681.
52. E. A. Ukche et A. I. Levin. — *Zh. Fiz. Khim.*, 1953, **27**, n° 9, 1396.
Spitzer. — *Z. für Electrochem.*, 1905, **11**, 345.
S. V. Gorbachev et A. V. Ismailova. — *Zh. Fiz. Khim.*, 1951, **25**, 1384; 1952, **26**, 216 et 399.
N. N. Kovalenko et K. N. Bogdasarov. — *Zh. Fiz. Khim.*, 1952, **26**, 605.
53. V. Y. Volkov. — *Trudy Kasanskovo Khim. Inst.*, 1935, 4-5, 57.
54. Volmer et Erdy Gruz. — *Z. phys. Chem.*, 1930, A **150**, 203.
55. W. F. K. Winne-Jones et H. Eyring. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, n° 8, 492.
56. M. I. Zilberfarb et M. H. Robinovitch. — *Trudy Inst. Khim. Khrakov*, 1935, **1**, 87-98.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1956, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 2376, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 3370. — 6-1956.

PERSISTANCE DE LA VIBRATION ET DE LA ROTATION DANS LE SPECTRE D'ÉMISSION DE LA MOLÉCULE C_2

Par J. AKRICHE

RÉSUMÉ. — L'étude de la distribution d'intensité des bandes de Swan de la molécule C_2 m'a permis de mettre en évidence un désaccord entre la température de vibration et la température de rotation. Pour expliquer cette anomalie, j'ai dû faire des hypothèses sur le processus d'excitation et sur l'interaction entre l'énergie de translation et l'énergie de rotation de la molécule C_2. Ces théories m'ont permis d'expliquer la température élevée de vibration et les deux valeurs différentes de la température de rotation correspondant, l'une aux petits nombres quantiques de rotation, l'autre aux grandes valeurs de J.

D'autre part, j'ai identifié, dans le rouge, une série de bandes d'émission qui forment la séquence — 3.

INTRODUCTION

J'ai entrepris l'étude du spectre de la molécule C_2 en raison de son importance dans l'émission cométaire.

Au laboratoire, on a observé, en variant les conditions expérimentales, cinq systèmes de bandes de C_2 : les systèmes de Mulliken, de Deslandres-d'Azambuja, de Phillips, de Fox-Herzberg et de Swan. Ce dernier, qui est le plus intense, fait l'objet de la présente étude.

Depuis que Swan (11) a décrit ce système en 1857, les études de Johnson (5), Fox et Herzberg (2), Shea (10) et Budó (1) ont permis de connaître les constantes de vibration et de rotation, pour les bandes les plus intenses, dégradées vers le violet, qui correspondent aux niveaux de vibration les plus bas.

Toutefois, ces données ne permettent pas d'analyser les niveaux plus élevés, correspondant aux bandes dites « de queue ». Moins intenses que les premières, elles sont dégradées vers le rouge et apparaissent

Publication périodique bimestrielle.

dans les mêmes conditions expérimentales. Quatre d'entre elles ont été repérées aux longueurs d'ondes suivantes : 4 770,13 Å (10,9) ; 4836,13 Å (11,10) ; 4 910,99 Å (12,11) et 4 996,74 Å (13,12). Phillips (8) en a décelé deux autres qui n'ont pas de têtes et qui se situent à 4 395 Å (8,6) et 4 734 Å (9,8). Il a donné un tableau des constantes moléculaires revisées pour les deux états électroniques.

Hunaerts (3) a utilisé ces résultats pour l'analyse, dans les spectres cométaires, de la structure de rotation des bandes de Swan ; il en a tracé le profil théorique, en admettant une température de 3 000° K. D'autre part, il a donné une classification des raies de rotation des branches P et R des principales bandes dans les séquences $\Delta v = 0$, -1 et $+1$.

Il m'a paru intéressant d'étudier la distribution d'intensité et d'en déduire les températures de vibration et de rotation.

Dispositif expérimental. — Les spectres à grande dispersion ont été pris avec un spectrographe du type Paschen-Runge. Le réseau concave de 6 m de rayon avait 600 traits par millimètre et une dispersion linéaire de 2,5 A par millimètre environ, dans le premier ordre.

Les spectres à faible dispersion ont été photographiés à l'aide d'un spectrographe de type A de la Société générale d'Optique (dispersion 100 A/mm vers 6 600 Å).

J'ai utilisé essentiellement deux modèles de tubes à décharge : tube 1 avec circulation d'eau et tube 2 sans circulation d'eau. Le premier modèle ressemble à celui utilisé par D. Chalonge (fig. 1).

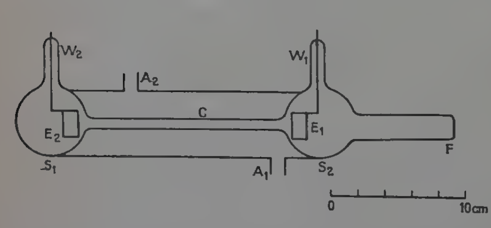


Fig. 1.
Tube à décharge à refroidissement à eau.

E_1, E_2 : électrodes en aluminium ;
W_1, W_2 : passages en tungstène ;
F : fenêtre en quartz fondu ;
C : capillaire ;
A_1, A_2 : entrée et sortie du courant d'eau.

Malgré le refroidissement, le courant de décharge ne peut dépasser 300 mA en régime permanent, sans entraîner une rupture du capillaire.

Pour pouvoir essayer des densités de courant plus élevées, un second modèle, sans refroidissement, a été mis au point. Le tube 2, sans circulation d'eau, est représenté par la figure 2. La différence essentielle avec celui de la figure 1 est le manque de liaison entre la partie intérieure C en quartz fondu et l'enveloppe extérieure

B en pyrex. Ce modèle peut supporter un courant permanent de 500 mA, et des courants de courte durée de plus de 1 A.

J'ai procédé alors de la façon suivante. J'ai rempli le tube avec de la vapeur de benzène sous une pression de l'ordre de 2 cm de mercure et fait passer une décharge dans le capillaire ; le benzène se décomposait alors rapidement en hydrogène et carbone amorphe. Celui-ci formait une couche mince à la surface des électrodes et sur la paroi intérieure du capillaire. Après avoir soigneusement vidé le tube, je le remplissais à nouveau avec un gaz rare, sous une pression allant de 1 à 10 cm de mercure. Il était enfin scellé et prêt à être photographié.

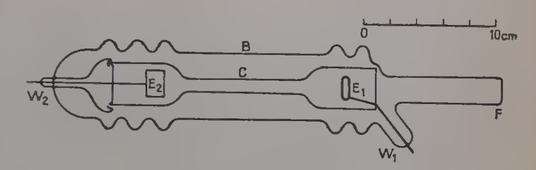


Fig. 2.
Tube à décharge sans refroidissement.

E_1 : électrode en tungstène ;
E_2 : électrode en aluminium ;
B : enveloppe en pyrex ;
C : capillaire en quartz ;
W_1, W_2 : passages en tungstène ;
F : fenêtre en quartz fondu.

Les films étaient étalonnés à l'aide d'un spectrographe auxiliaire à faible dispersion. La gradation était faite avec des plaques métalliques perforées de densités connues, placées sur le trajet lumineux. Pour mesurer les intensités des raies ou des têtes de bandes, j'ai employé la méthode photographique. J'ai enregistré tous les spectres au microphotomètre, modèle Chalonge.

Structure de rotation de la bande (0,0). — Pour les branches P et R, on peut écrire :

$$\nu = \nu_0 + (B'_v + B''_v) . m + (B'_v - B''_v) . m^2,$$

où m est un nombre entier. Par conséquent, les intervalles entre deux raies :

$$\Delta\nu = \nu(m + 1) - \nu(m)$$

sont fonctions linéaires de m, donc de J. J'ai utilisé ce fait pour identifier de nouvelles raies de rotation.

Pour la séquence $v' - v'' = 0$, R. C. Johnson (5), puis Hunaerts (3) ont donné un classement des raies de la branche R_1. En m'appuyant sur ces résultats, j'ai tracé la droite des $\Delta\nu$ en fonction de J et je l'ai prolongée vers les grandes valeurs de J. J'ai pu ainsi identifier les raies de J = 57 à 85 (tableau I).

Pour la branche P_1, Hunaerts (3) a donné les nombres d'ondes des

raies jusqu'à $J = 61$. La méthode utilisée précédemment donne d'importants écarts entre la valeur calculée et la valeur observée. Je n'ai

TABLEAU I

Raies de la branche R_1.

J	λ calculé	λ observé
57	5 009,4	5 009,5
58	05,4	05,3
59	00,9	00,7
60	4 996,8	4 996,5
61	92,3	92,0
62	88,1	87,9
63	83,5	83,0
64	79,2	78,8
65	74,4	74,0
66	70,1	69,7
67	65,2	65,0
68	60,8	60,5
69	55,9	55,6
70	51,4	51,2
71	46,3	46,2
72	41,8	41,6
73	36,7	36,5
74	32,0	31,9
75	26,8	26,6
76	22,1	22,2
77	16,7	16,7
78	11,9	12,0
79	06,5	06,5
80	01,6	02,0
81	4 896,0	4 896,3
82	91,1	91,5
83	85,4	85,9
84	80,4	80,7
85	74,7	75,2

TABLEAU II

Raies de la branche P_1.

J	λ calculé	λ observé
85	5 011,8	5 011,6
86	07,6	07,8
87	03,2	02,9
88	4 998,8	4 998,8
89	94,5	94,4
90	90,1	89,8
91	85,5	85,7
92	80,9	81,5
93	76,5	76,4
94	71,8	72,3
95	67,0	67,0

donc pas utilisé les résultats de Hunaerts, mais j'ai calculé les différences $\Delta\nu$ en appliquant les relations :

$$F_v(J) = B_v . J . (J + 1) - D_v . J^2 . (J + 1)^2$$

$$\nu_P = \nu_0 + F'_v(J - 1) - F''_v(J),$$

puis je les ai extrapolées comme précédemment. J'ai pu identifier les raies P_1 de $J = 85$ à $J = 95$ (tableau II).

Les branches Q n'ont pu être étudiées car dans les transitions $^3\Pi - {}^3\Pi$ elles sont très faibles et masquées par les branches P et R.

Distribution d'intensité. — L'intensité I_{em} d'une raie correspondant au passage d'un niveau n à un niveau m est donnée par la relation :

$$I_{em} = C^{te} . N_n . \nu_{n,m}^4 . \left(\int \psi_n . \psi_m . dr \right)^2 = C^{te} . N_n \nu_{n,m}^4 P_{nm}^2,$$

où N_n est la population au niveau de départ n ; $\nu_{n,m}$, le nombre d'ondes, et ψ_n, la fonction d'onde du niveau n.

D'après la loi de Maxwell-Boltzman, le nombre N_n de molécules par centimètre cube au niveau n, d'énergie E_n, est proportionnel à $\exp(-E_n/kT)$. Si N_t est le nombre total de molécules par centimètre cube et Q_n la fonction de partition ou somme des états :

$$Q_n = 1 + \sum_n \exp(-E_n/kT)$$

$$N_n = [N_t . \exp(-E_n/kT)]/Q_n .$$

Pour les températures considérées ici, Q_n est très voisin de 1, et on peut écrire :

$$I_{em} = C^{te} . \nu_{n,m}^4 \left(\int \psi_n . \psi_m . dr \right)^2 . \exp(-E_n/kT).$$

Pour un niveau de vibration de nombre quantique v, E_v est proportionnelle à $G_0(v)$:

$$E_n = E_v = G_0(v) . h . c . = [G(v) - G(O)] h . c.$$

Pour un niveau de vibration-rotation, l'énergie de rotation $F(J)h.c$ s'ajoute à $G_0(v).h.c$:

$$E_{v,J} = [G_0(v) + F(J)] h . c.$$

Les probabilités relatives de vibration $P(v', v'')$ ont été calculées par la méthode dite de « distorsion » par M. E. Pillow (9). Si l'on connaît la fonction d'onde ψ_v de l'oscillateur harmonique pour la distance internucléaire $y = r - r_e$, il suffit, pour passer à l'oscillateur anharmonique, de changer l'abscisse suivant les relations :

$$r_1 = r_e - (2,303/a) \log \left(1 + ay \sqrt{1 - a^2 y^2/4}\right) + [x_e . (v + 1)]/a - ay^2/4,$$

pour $r < r_e$, et :

$$r_2 = r_e - (2,303/a) \log \left(1 - ay . \sqrt{1 - a^2 y^2/4}\right) + [x_e . (v + 1)]/a - ay^2/4,$$

pour $r > r_e$, avec :

$$a^2 = 8\pi^2 . \mu . c \ \omega_e x_e / h.$$

Pour les raies de rotation, la probabilité est proportionnelle à une

fonction de J, S(J), dont Budó (1) a donné les expressions explicites pour les branches P et R :

$$S_P(J) = (J-2)J(2J+1)/(J-1)(2J-1),$$
$$S_R(J) = (J-1)(J+1)(2J+3)/J(2J+1).$$

D'après ce qui précède, les relations entre l'intensité et la température peuvent s'exprimer ainsi :

a) pour la vibration :

$$I_{em} = C^{te}.P^2(v', v'').\nu^4.\exp[-G_0(v).h.c/kT].$$

D'où :

$$Y = \log I - \log P^2 - 4 \log \nu = C^{te} - 0{,}4343.G_0(v).h.c/kT$$
$$Y = C^{te} - 0{,}625.G_0(v)/T = C^{te} - X/T;$$

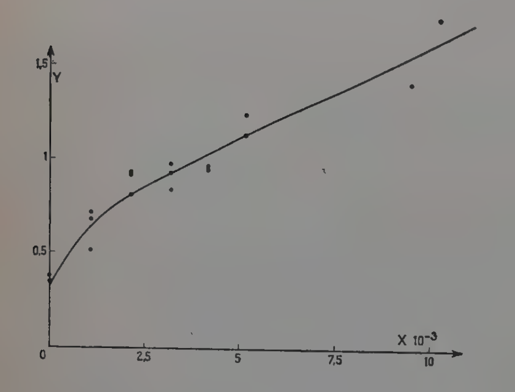


Fig. 3. — Variation du logarithme décimal de la population.
[$Y = -\log N(v)$] en fonction de l'énergie de vibration ;
[$X = 9{,}625.G_0(v)$].

b) pour la rotation :

$$I_{em} = C^{te}.S(J).\nu^4.\exp(-[G_0(v) + F(J)].h.c/kT).$$

Pour une bande donnée, $G_0(v)$ est constant et ν varie peu ; donc, pour chaque raie de rotation, l'intensité d'émission est :

$$I_{em} = C^{te}.S(J).\exp[-F(J).h.c/kT].$$

De cette relation je tire :

$$Y' = \mathrm{Log}_e[I_{em}/S(J)] = C^{te} - 1{,}44.F(J)/T = C^{te} - X'/T.$$

Dans le chapitre « Dispositif expérimental », nous avons vu la méthode de mesure des intensités.

Température de vibration. — Les résultats concernant les séquences individuelles, obtenues par la méthode précédemment exposée, sont entachés d'erreurs assez grandes. Pour déterminer la température moyenne de vibration, j'ai fait subir aux points relatifs aux séquences + 1 et — 2 une translation moyenne. J'ai obtenu, comme le montre la figure 3 :

$$T_{moyen} = 8\,800° K.$$

Malgré l'imprécision de la méthode photométrique que j'ai utilisée, on peut constater (fig. 3) que la distribution des molécules excitées sur les différents niveaux de vibration de l'état initial n'est pas thermique. Au lieu d'une droite, on remarque une importante courbure pour les

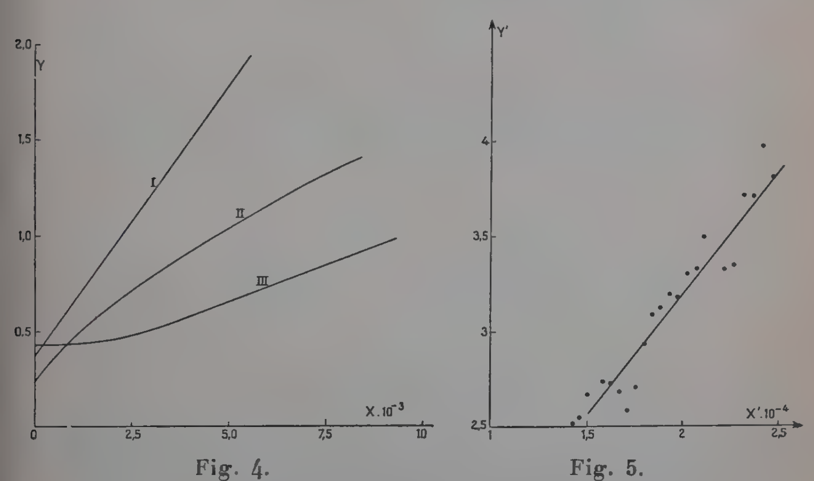


Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 4. — Variation du logarithme décimal de la population.
[$Y = - \log N(v)$] en fonction de l'énergie de vibration ;
[$X = 0,625 . G_0(v)$].

Courbe I. — Cas de l'émission avec équilibre thermique au niveau initial à la température de 2 700° K.

Courbe II. — Distribution globale résultant de la superposition des courbes I et III.

Courbe III. — Cas de la recombinaison radiative.

Fig. 5. — Variation du logarithme népérien de la population.
[$Y' = - \text{Log}\, N(J)$] en fonction de l'énergie de rotation.
[$X' = 1,44 . F(J)$].

petits nombres quantiques de vibration. Elle indique clairement que le processus d'excitation est complexe ; il peut être décomposé en deux parties, l'une étant due à l'excitation par choc électronique ou ionique

pendant la décharge, l'autre à l'excitation par recombinaison radiative, prépondérante en l'absence d'un champ électrique important. Ce double mécanisme est possible lorsque l'excitation est réalisée en courant alternatif, comme c'est le cas ici. La recombinaison radiative pourrait également jouer un rôle dans une excitation en courant continu, les électrons de grande énergie ionisant C_2 et les ions C_2^+ se recombinant avec les électrons pour former l'état $A^3\Pi$.

Il serait relativement aisé d'estimer l'importance de chacun de ces deux mécanismes. Pour cela, on admettra que l'on a affaire : 1) à une émission avec distribution thermique des molécules au niveau $A^3\Pi$ à la température de 2 700° K (température de rotation, voir page 7) ; elle est illustrée par la courbe 1 de la figure 4 ;

2) à une recombinaison radiative avec une distribution calculée par Lucas (6) et reproduite par la courbe III de la figure 4. A titre d'exemple, j'ai calculé la distribution globale, illustrée par la courbe II de la même figure, et correspondant à la superposition des processus 1) et 2), dans la proportion de 3 à 1. On retrouve l'allure générale de la courbe de la figure 3, avec une courbure prononcée pour les faibles valeurs de v'.

Température de rotation. — Pour étudier la bande (0,0), j'ai mesuré l'intensité des raies de rotation pour J compris entre 74 et 107, calculé S(J) et F(J) et tracé la droite — Log [I/S(J)] = Y′ en fonction de 1,44.F(J) = X′ (fig. 5). D'où :

$$T = 8\,000° K.$$

Pour les petites valeurs de J, jusqu'à 36, j'ai remarqué que l'intensité des raies passe par un maximum pour J = 22. Pour cette valeur on doit avoir :

$$dI/dJ = 0$$
$$dS(J)/dJ = S(J).[dF(J)/dJ].h.c/kT.$$

Je trouve ainsi :

$$T = 2\,700° K.$$

Il ressort de ces résultats que la température de vibration est beaucoup plus élevée que la température de rotation relative aux petites valeurs de J, tandis qu'elle est du même ordre que celle relative aux grandes valeurs de J. Dans ce qui suit, j'ai essayé de voir si cet état de choses est compatible avec la théorie qualitative sur l'échange des énergies de rotation et de translation entre les molécules excitées et les molécules normales.

Désactivation par collision de la vibration et de la rotation moléculaires. — Cette désactivation est régie par l'effet de résonance (7). La section efficace pour une collision, entre deux molécules ou entre un

atome et une molécule, est inversement proportionnelle à la variation d'énergie ΔE qui a lieu pendant le choc. Si cette variation est grande, la section efficace est faible et la collision est élastique. Dans ce cas, la molécule, excitée ou non, conserve son énergie de vibration ou de rotation. Il n'y aura pas d'interaction par choc si la durée de choc ζ est beaucoup plus grande que la durée de vie $1/\nu$ de l'oscillateur :

$$\zeta \gg 1/\nu$$
$$\zeta\nu \gg 1. \qquad (1)$$

Si a est le parcours pendant lequel se fait l'interaction et v, la vitesse relative, on a :

$$\zeta \simeq a/v$$

et la condition (1) s'écrit :

$$a.\nu/v \gg 1. \qquad (2)$$

Pour passer de cette représentation classique à la théorie quantique, il suffit de remplacer ν par $\Delta E/h$, où ΔE est la variation de l'énergie de vibration ou de rotation ; la condition (2) devient alors :

$$R = a.\Delta E/h.v \gg 1. \qquad (3)$$

Énergie de vibration. — En admettant les conditions valables dans la théorie cinétique des gaz :

$$Mv^2 = kT, \qquad (4)$$

la relation (2) devient :

$$R = a.\nu.(M/kT)^{1/2} \gg 1. \qquad (4a)$$

La désactivation d'un quantum de vibration $h\ c.\omega = h.\nu$ est faible lorsque la condition (4a) est satisfaite.

Prenons, à titre d'exemple, la molécule C_2 aux deux états électroniques $X^3\Pi$ et $A^3\Pi$. Pour ces deux niveaux, $c.\omega$ est égal respectivement à $4{,}8.10^{13}$ sec^{-1} et $5{,}4.10^{13}$ sec^{-1}.

Pour :

$$T°K = 500 ;\ 1\,000 ;\ 3\,000 ;\ 8\,000,$$

on a :

$$kT = 6{,}9.10^{-14} ;\ 1{,}4.10^{-13} ;\ 4{,}1\ 10^{-13} ;\ 1{,}1.10^{-12} \text{ ergs.}$$

Pour a je prends le double de r_e, soit, pour les deux états, la valeur approchée de $2{,}5.10^{-8}$. Pour les températures :

$$T°K = 500 ;\ 1\,000 ;\ 3\,000 ;\ 8\,000 ;$$

on a :

$$R = 76 ;\ 53 ;\ 31 ;\ 19.$$

On constate que jusqu'à 8 000° K, R est très supérieur à 1. Pour avoir R à peu près égal à 1, il faudrait atteindre le million de degrés.

On peut en conclure, comme on le savait déjà par d'autres expériences, que l'échange entre l'énergie de vibration et l'énergie cinétique de translation est très faible. Il s'ensuit que, grâce à cette inefficacité des chocs, le processus d'excitation, particulier dans chaque cas, peut apparaître dans la répartition de la population des niveaux de vibration de l'état électronique initial.

Énergie de rotation. — Dans ce cas, il est commode d'utiliser la relation (3); ΔE doit être remplacé par l'expression de l'énergie de rotation :

$$\Delta E = h^2.(J+1).J/8.\pi^2.I = B_e.h.c.J.(J+1) = F(J).h.c.$$

En général, F(J) n'est pas une fonction linéaire de J.(J + 1).

TABLEAU III

Variation de R = a.Δ E/h.v en fonction de la température, pour plusieurs valeurs de J.

J	R T = 500° K	R T = 3 000° K	R T = 3 000° K
3	— 0,4	0,1	0,1
5	1,8	0,7	0,5
10	7,8	3,2	2,0
30	67	27	17
60	270	110	69
75	420	170	110
100	780	320	200

Pour les premières valeurs de J du niveau $A^3\Pi$ de la molécule C_2, la condition (3) n'est pas remplie et on a effectivement un échange d'énergie de rotation par collision avec les atomes du gaz environnant. Par contre, pour les niveaux de rotation à nombre quantique élevé ($J \gg 20$), la condition (3) est satisfaite. Ceci est illustré dans le tableau III.

Nouvelles bandes de Swan dans le rouge. — Pour compléter l'étude de la structure de vibration du système de Swan, j'ai photographié le spectre dans l'infra-rouge proche. J'ai utilisé le tube 2 rempli d'hélium et garni de poudre de carbone. Le courant de décharge était de 250 mA, la tension alternative aux bornes du transformateur de 10 000 V. Pour obtenir le spectre dans le rouge extrême, j'ai employé des plaques Kodak 2-N. Le spectrographe utilisé était celui de la Société générale d'Optique, type A.

La figure 6 montre le spectre obtenu. J'ai identifié les bandes (2,5), (3,6), (4,7), (5,8) et (6,9), dont les longueurs d'ondes sont données par

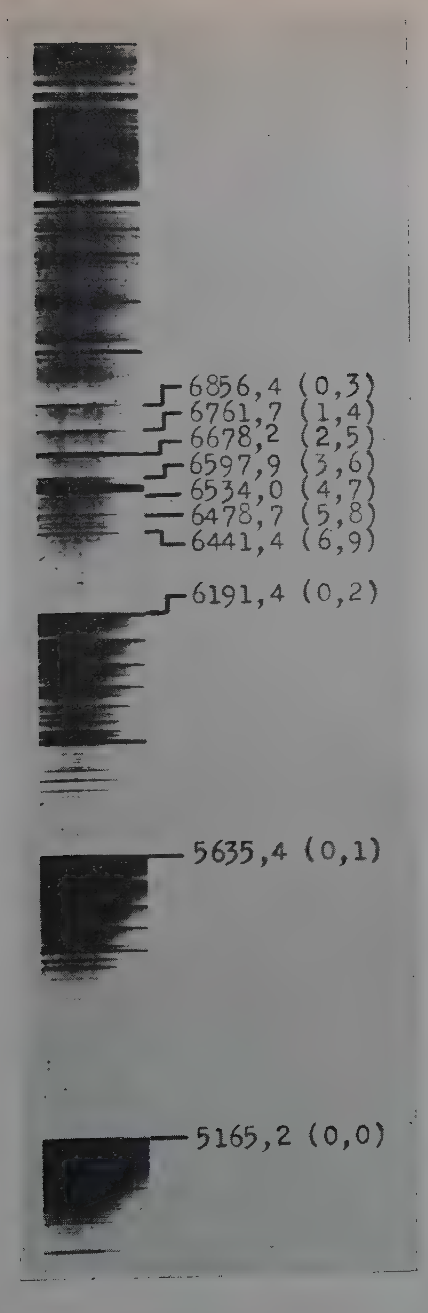


Fig. 6. — Photographie du spectre d'émission de C_2 dans le rouge montrant les bandes de la séquence $v' - v'' = -3$.

Jevons (4). D'autre part, j'ai calculé les longueurs d'ondes des deux premières bandes (0,3) et (1,4) de la séquence $v' - v'' = -3$; les résultats figurent dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Longueurs d'ondes des têtes de bandes de la séquence $v' - v'' = 3$

v', v''	λ mesuré	λ calculé	λ Jevons
0,3	6 856,4	6 858,9	
1,4	6 7[illegible]1,7	6 763,5	
2,5	6 678,2	6 675,9	6 677,3
3,6	6 597,9	6 598,8	6 599,2
4,7	6 534,0	6 533,3	6 533,7
5,8	6 478,7	6 480,9	6 480,5
6,9	6 441,4	6 443,7	6 442,3

On peut remarquer, plus loin dans le rouge, une autre série de bandes qui ont la même apparence et qui pourraient être les bandes de la séquence — 4 ; mais l'imprécision des mesures n'a pas permis de les identifier avec certitude.

Les spectres à grande dispersion ont été pris au Laboratoire de l'Institut d'Astrophysique de Liège à Cointe-Sclessin grâce à l'obligeance de M. B. Rosen que je tiens à remercier vivement.

(Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne, Paris).

BIBLIOGRAPHIE

1. A. Budó. — *Z. Phys.*, 1936, **98**, 437.
2. J. G. Fox et G. Herzberg. — *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 638.
3. J. Hunaerts. — *Annales de l'Observatoire Royal de Belgique*, 1950, **5**.
4. W. Jevons. — *Report on Band Spectra of Diatomic Molecules*, Cambridge, 1932.
5. R. C. Johnson. — *Philosophical Transaction*, 1927, **226**, 157.
6. G. Lucas et R. Herman. — *Ann. Astrophys.*, 1955, **18**, 211.
7. H. S. W. Massey et E. H. S. Burhop. — *Electronic and ionic phenomena*, Oxford, 1952.
8. J. G. Philipps. — *Astrophys. J.*, 1948, **108**, 434.
9. M. E. Pillow. — *Proc. phys. Soc.*, 1949, **62**, 237.
10. J. L. Shea. — *Phys. Rev.*, 1927, **30**, 825.
11. Swan. — *Trans. royal Soc. Edinburgh*, 1857, **21**, 411.

SUR LES PROPRIÉTÉS PHOTOÉLECTRIQUES DU SULFURE DE CADMIUM [1]

Par Gérard WLÉRICK

SOMMAIRE. — 1° Le sulfure de cadmium activé avec du cuivre est un semiconducteur de type *n* dont la conductibilité est fortement modifiée par la lumière visible. J'ai utilisé cette grande sensibilité pour faire apparaître l'effet de redressement photoélectrique : si on éclaire dissymétriquement une cellule symétrique constituée par une couche de CdS(Cu) montée avec des électrodes d'or, on observe que la dissymétrie optique entraîne une dissymétrie électrique très nette. L'étude du redressement fait connaître les propriétés de la barrière CdS-Au à l'obscurité (hauteur $\sim$ 0,2 eV, épaisseur $\sim 10^{-4}$ cm). On constate en outre l'apparition d'une barrière interne à la limite des zones éclairée et obscure. Cette barrière est large ($\sim 10^{-4}$ cm) et sa hauteur est égale au déplacement du niveau de quasi-Fermi E_{fn}.

2° J'ai cherché à obtenir la hauteur de cette barrière interne par des mesures de variation optique du potentiel de contact. Dans ce but, j'ai mis au point, avec soin, un dispositif expérimental comprenant un système d'optique électronique et un système de pompage permettant d'atteindre un vide élevé ($P \leqq 10^{-8}$ Torr) : l'optique électronique utilise un faisceau large d'électrons lents ; le vide est obtenu et mesuré avec une jauge à ionisation spéciale (jauge Nottingham). Voici les résultats : la lumière modifie sensiblement le potentiel de contact ($\Delta V_L \sim$ 0,2 eV) et la variation est bien due, en majeure partie, à la variation du niveau de quasi-Fermi E_{fn}. Cependant, aux faibles éclairements, on doit tenir compte également de la variation de la hauteur de la barrière CdS-vide.

3° J'ai précisé le modèle énergétique utilisé pour expliquer la luminescence de CdS(Cu) et montré que ce modèle rend compte non seulement de l'ensemble des résultats précédents mais aussi de certaines singularités de la photoconductibilité. Les trappes jouent un rôle essentiel : en régime permanent, elles diminuent la conductibilité aux faibles éclairements et, en régime transitoire, elles ralentissent la croissance du courant photoélectrique. J'ai montré enfin que le régime permanent peut correspondre à des mécanismes de recombinaison très différents.

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences, soutenue le 13 novembre 1954.

INTRODUCTION

Parmi les corps qui conduisent le courant électrique, les semi-conducteurs occupent une place de choix parce que divers agents physiques (température, radiations électromagnétiques, etc.) modifient leur conductibilité de façon très sensible. Je me suis intéressé à leurs propriétés photoélectriques. Celles-ci dépendent fortement de la valeur de leur énergie intrinsèque d'activation E_i. Quand E_i est relativement petit ($\leqslant 1$ eV), l'augmentation de conductibilité $\Delta\sigma_L$ due à la lumière est faible vis-à-vis de la conductibilité à l'obscurité σ_0, du moins à la température ordinaire. Par contre, quand l'énergie d'activation est moyenne ou grande, on observe parfois une grande photo-conductibilité ($\Delta\sigma_L \gg \sigma_0$). Ceci se présente en particulier avec le sulfure de cadmium pour lequel on a $E_i \simeq 2,4$ eV. Ce corps est connu pour ses propriétés luminescentes. Au cours des dernières années, de nombreux mémoires (18) (19) (48) ont attiré l'attention sur sa photoconductibilité et montré que celle-ci est remarquablement grande. J'ai cherché à utiliser cette forte sensibilité à la lumière pour faire apparaître des effets spécifiquement photoélectriques.

J'ai commencé par étudier (chap. II) l'effet d'un éclairement dissymétrique sur une cellule symétrique constituée par une couche de CdS et des électrodes d'or. J'ai ainsi pu observer que la dissymétrie optique entraînait une dissymétrie électrique (redressement), ce qui m'a conduit à analyser en détail la barrière CdS — Au et l'action de la lumière sur celle-ci.

J'ai été conduit ensuite à étudier la barrière interne qui sépare les régions obscures et éclairées de CdS et pour obtenir la hauteur de cette barrière j'ai entrepris des mesures de variation optique de potentiel du contact (chap. III). Ces mesures m'ont permis de relier les propriétés de surface et les propriétés de volume de CdS.

Pour interpréter enfin quantitativement le redressement photoélectrique et la variation optique de potentiel de contact, j'ai utilisé le schéma énergétique proposé pour expliquer la luminescence de CdS. J'ai montré (chap. IV), que, avec certaines modifications, ce modèle permet d'expliquer également diverses anomalies observées avec CdS.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Physique astronomique de l'Observatoire de Paris, où le sulfure de cadmium est l'objet depuis plusieurs années d'une étude scientifique et technique (photométrie, tubes analyseurs d'images, etc.), ce qui m'a amené à étudier également les conséquences pratiques des effets que j'ai observés.

CHAPITRE PREMIER

Rappel de quelques propriétés du sulfure de cadmium.

Propriétés des monocristaux. — A) R. Frerichs a décrit (18) (19) une méthode de préparation des monocristaux et interprété leurs propriétés électriques au moyen du schéma énergétique appelé schema des bandes (fig. 1). Dans ce schéma, on porte en abscisse une coordonnée d'espace dans le solide, en ordonnée l'énergie des divers niveaux susceptibles d'être occupés par les électrons (26) (34). D'après Frerichs :

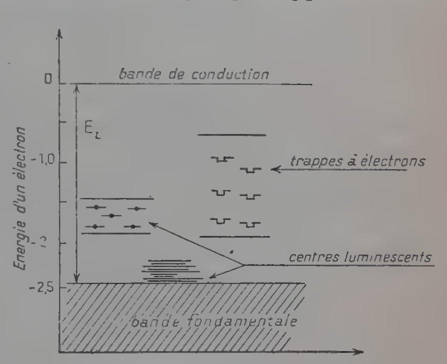


Fig. 1. — Schéma énergique de CdS d'après Frerichs.

a) L'énergie d'activation, déterminée optiquement, varie légèrement avec la température ; elle vaut $E_i = 2{,}41$ eV à 293° K. Le coefficient d'absorption K, très faible dans l'infrarouge et le rouge ($K \sim 1$ mm^{-1}), augmente beaucoup pour les longueurs d'onde inférieures à $\lambda = 5\,000$ Å ($K \sim 2 \cdot 10^4$ mm^{-1}).

b) Il existe dans la bande interdite, d'une part deux groupes de centres luminescents, d'autre part des trappes à électrons dont les niveaux discrets s'étendent sur un grand intervalle énergétique.

c) Pour les longueurs d'onde $< 5\,100$ Å, la photoconductibilité est due a l'ionisation optique du réseau fondamental, avec transition électronique de bande à bande.

A vrai dire, ce schéma, établi uniquement grâce à des mesures de photoconductibilité et de luminescence, est plutôt un résumé des transitions optiques observées qu'un véritable schéma énergétique.

B) A. Rose (27) (28) a étudié en détail les processus susceptibles d'expliquer l'inertie photoélectrique des cristaux. Il a émis l'hypothèse que les trappes sont effectivement réparties dans un grand intervalle énergétique dans la bande interdite.

C) F. A. Kröger, H. J. Vink et J. van den Boomgaard (23) ont réussi à préparer des cristaux dans des conditions contrôlées et montré de façon quantitative comment les impuretés modifient la conductibilité électrique. Ils ont indiqué également la constitution électronique des

« centres d'impuretés » dus à des atomes étrangers tels que Ga, Ag, Cl, et celles des « vacances » c'est-à-dire des mailles du réseau pour lesquelles l'anion ou le cation est manquant. Leur schéma énergétique comprend des niveaux discrets dus aux impuretés et aux trappes et ces niveaux sont situés à des hauteurs parfaitement définies, ce qui représente une différence importante par rapport aux modèles de Frerichs et de Rose.

Propriétés des couches photosensibles. — W. Veith (41) a décrit une méthode de préparation des couches minces polycristallines et montré que l'introduction d'argent ou de cuivre augmente fortement le coefficient d'absorption dans le visible ; quand on incorpore du cuivre, la photoconductibilité présente un maximum pour $\lambda \simeq 6\,000$ Å, la longueur d'onde limite étant $\lambda_m \simeq 7\,000$ Å.

Ces couches, qui présentent des propriétés optiques et électriques très semblables à celle des monocristaux, sont particulièrement intéressantes parce qu'elles sont *très photosensibles* et parce qu'elles permettent d'obtenir des surfaces photoconductrices ayant les dimensions que l'on désire.

CHAPITRE II

L'effet de redressement photoélectrique.

Première partie. — Expériences.

Idée initiale. — Amirhanoff (3) a étudié la conductibilité électrique des semiconducteurs dans les cas où les contacts semiconducteur-métal (noté SC — M dans la suite) sont à l'origine d'un effet de redressement. Après avoir dénombré trois variétés, le redresseur à pointe (galène, Braun, 1874), le redresseur type Cu_2O (Grondahl et Geiger, 1926) et le redresseur par gradient de température (Amirhanoff, 1939), il a noté que, dans chaque cas, *les parties du semiconducteur adjacentes aux électrodes ont des conductibilités différentes*. La cause seule diffère : géométrique, chimique, thermique. Les semiconducteurs étant photosensibles, il m'a semblé intéressant d'examiner les conséquences d'une action dissymétrique de la lumière sur un montage *symétrique* M — SC — M (44).

J'ai réalisé les expériences avec des couches de CdS préparées au laboratoire sous forme de cellules (41) (support en verre, électrodes en or, dimensions : 0,5 cm × 5 cm × 10^{-3} cm). Leur conductibilité à l'obcurité σ_0 est faible ($\sigma_0 \sim 10^{-7}$ à 10^{-11} mho). Un éclairement de 1 000 lux peut la multiplier par un facteur $\sim 10^3$ à 10^7.

Conductibilité due à une illumination uniforme. — En vue de séparer le rôle de la couche et celui des contacts SC — M, j'ai étudié d'abord la réponse à une illumination uniforme, en choisissant des couches dont la conductibilité était symétrique. La figure 2 résume les mesures effectuées sur une cellule possédant un courant d'obscurité

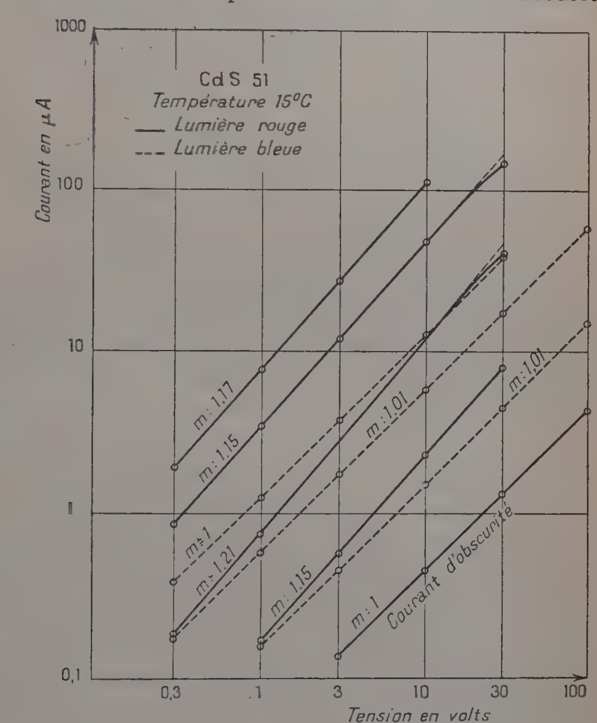
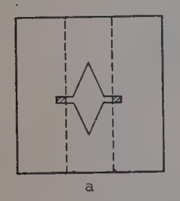


Fig. 2. — Réponse d'une couche mince de CdS à diverses illuminations.

relativement grand. Les lumières bleue et rouge ont été obtenues à l'aide d'une lampe à filament de tungstène et des filtres Schott B. G. 12 et R. G. 1. On voit que le courant d'obscurité i_0 est ohmique et que, avec la lumière bleue, le courant i l'est pratiquement aussi (pente $m = 1$ ou $1{,}01$). Avec la lumière rouge, par contre, l'écart à la loi d'Ohm est net et semble passer par un maximum pour un certain éclairement. Les autres cellules ont un comportement analogue : fréquemment i_0 dévie faiblement de la loi d'Ohm et la lumière rouge accentue cette déviation beaucoup plus fortement que la lumière bleue.

Origine de l'écart à la loi d'Ohm. — J'ai déterminé l'origine de cet écart de deux façons.

Influence de la géométrie des contacts. — Le rapport δ des conductibilités à l'obscurité et en présence de lumière est si grand que, si l'on éclaire une tranche de la cellule perpendiculaire aux électrodes et représentant seulement 10 p. 100 de sa surface, le reste de la couche étant maintenu obscur, la conductibilité n'est due pratiquement qu'à la partie éclairée. Ceci justifie l'expérience suivante : j'éclaire une partie de la cellule par une fenêtre pratiquée dans un cache, la fenêtre ayant l'une ou l'autre des formes dessinées figure 3. Les dimensions des deux fenêtres sont telles que pour un même éclairement et un même courant i de 1 μA, les chutes de tension sont à peu près les mêmes. Pour chaque cache, je note la résistance apparente V/i en kΩ pour diverses valeurs de i. Le tableau I montre que, lorsque les électrodes sont larges, la résistance apparente varie beaucoup moins. Cette première expérience montre donc que les barrières SC — M sont largement responsables de l'écart.



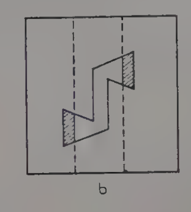


Fig. 3.

Tableau I

i en μA	1	7,5	30	150
$(V/i)_a$ . . .	360	170	110	79
$(V/i)_b$ . . .	340	260	216	188

Méthode optique de mesure de la résistance propre de la couche. — Un montage optique permet de projeter sur la cellule l'image d'une fenêtre rectangulaire. Cette image a les dimensions suivantes : 10 mm × 15 mm (fig. 4a). Un dispositif permet de masquer une petite bande de cette fenêtre située dans sa partie centrale, parallèlement au petit côté. Cette bande donne par projection au milieu de la cellule, une zone CD large de 3 mm environ, qui ne reçoit que de la lumière diffusée (fig. 4b), les parties AC et BD adjacentes aux électrodes restant éclairées comme dans le cas précé-

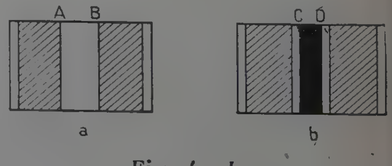


Fig. 4a, b.

dent. Je note dans chaque cas, en fonction de i, le rapport V/i exprimé en $k\Omega$ et je fais la différence des deux rapports. Le tableau II montre que tandis que $(V/i)_a$ et $(V/i)_b$ varient fortement, la différence $(V/i)_b - (V/i)_a$ reste pratiquement constante. La portion CD de la couche a donc une conductibilité ohmique. Ainsi l'écart à la loi d'Ohm provient seulement des barrières SC — M.

TABLEAU II

i en μA	1	3	7,5	15	30
$(V/i)_a$	70	70	61	50	41
$(V/i)_b$	225	220	213	203	192
$(V/i)_b - (V/i)_a$ . .	155	150	152	153	151

IMPORTANCE DE LA CHUTE DE TENSION AUX ÉLECTRODES. — Puisque la couche a une conductibilité ohmique, il ressort des valeurs extrêmes de la première ligne du tableau II (70 $k\Omega$ et 41 $k\Omega$) que, pour $i = 1$ μA, 40 p. 100 de la chute de tension se produit aux électrodes La proportion s'élève fréquemment à plus de 90 p. 100. Ceci a été confirmé ultérieurement par R. W. Smith (36) et K. W. Boer (8) avec des monocristaux de CdS et des électrodes d'or évaporé ou d'argent.

Redressement dû à une illumination dissymétrique. — Les résultats précédents indiquent qu'une des conditions de l'apparition d'un phénomène de redressement est réalisée : la présence de barrières SC — M relativement résistantes. Le redressement photoélectrique doit avoir lieu si, de plus, la résistance de la barrière est fortement modifiée par la lumière : l'expérience montre qu'il en est effectivement ainsi pour CdS.

J'ai irradié uniformément une couche à l'aide d'une optique et délimité ensuite une petite cellule éclairée à l'aide d'une fenêtre rectangulaire (6,5 mm × 4 mm) pratiquée dans un cache. Celui-ci, grâce à une vis micrométrique (pas = 0,5 mm), peut se déplacer perpendiculairement aux électrodes ; l'écartement de ces dernières étant ~ 5 mm le déplacement du cache permet d'éclairer complètement la petite cellule ou d'en masquer une faible partie. Dès qu'une *très petite* partie de la cellule adjacente a une électrode est masquée, le courant pour l'une ou l'autre des polarités diminue forte-

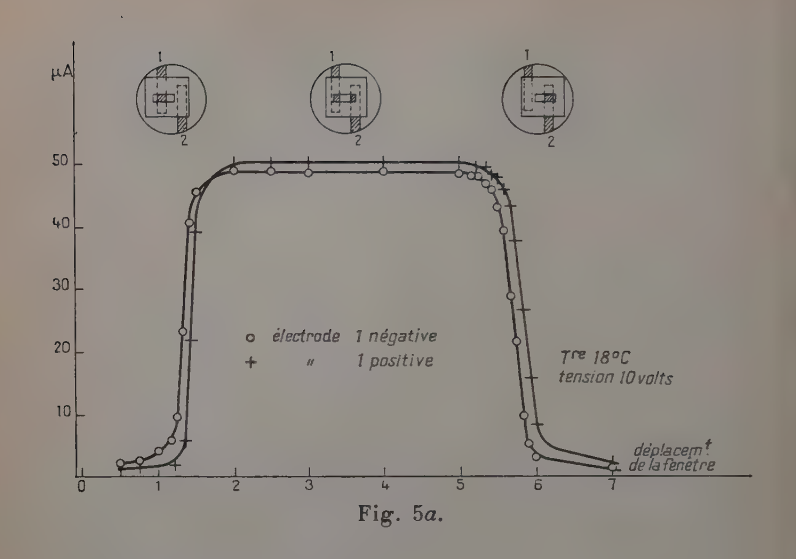


Fig. 5a.

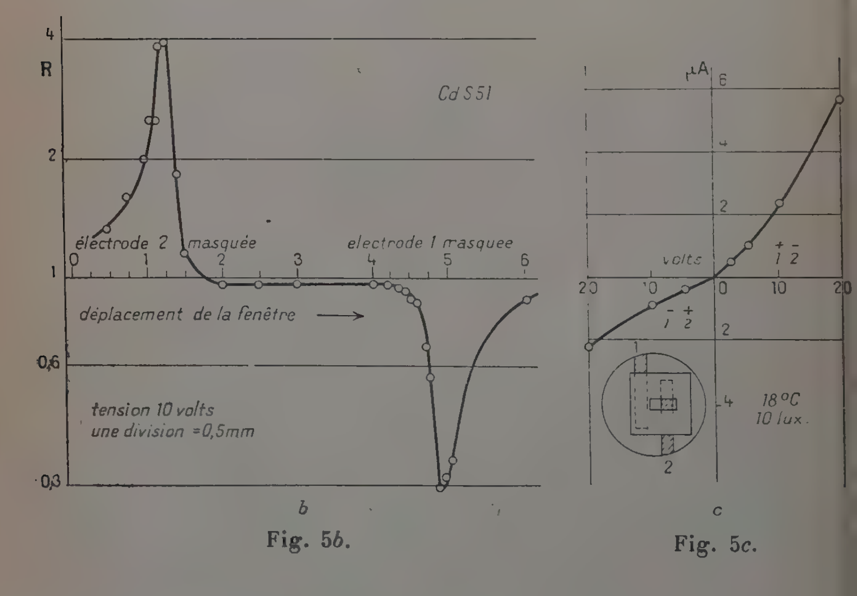


Fig. 5b.

Fig. 5c.

Fig. 5*a*. — Variation de la conductibilité.

Fig. 5*b*. — Variation du coefficient d'asymétrie R $= i_{\bar{1}}/i_{\bar{2}}$.

Fig. 5*c*. — Caractéristique statique.

ment (fig. 5*a*) ce qui montre que le contact SC — M obscur est *relativement* très résistant. J'appelle les électrodes 1 et 2 ; soit R le rapport des courants : $R = i_1/i_2$. La figure 5*b* montre la variation de R en fonction du déplacement du cache. R passe par un maximum aigu lorsqu'une bande très étroite de la couche, de largeur $D_0 \sim 5.10^{-3}$ cm à 10^{-2} cm, est masquée. On obtient alors la caractéristique de la figure 5*c*. Tous les résultats numériques ont été jusqu'ici donnés pour la même couche, CdS nº 51. Pour celle-ci, on trouve $R_{max} \sim 4$. Pour d'autres cellules la rectification est bien plus nette : $R_{max} \sim 20$ (fig. 6).

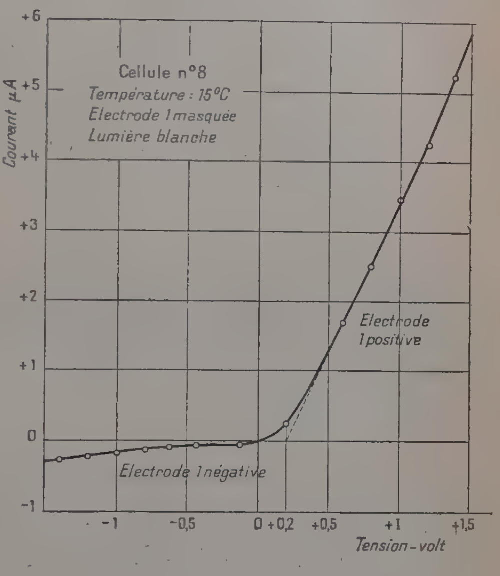


Fig. 6.

Cet effet de redressement optique est à rapprocher des observations de H. Kallmann et R. Warminsky (20) et R. Frerichs (19). Ceux-ci ont noté que l'irradiation de monocristaux de CdS par des rayons α, β ou γ pouvait provoquer une conductibilité unipolaire lorsque les électrodes n'étaient pas irradiées symétriquement. Cependant les modalités de l'effet ne sont pas les mêmes et l'explication suggérée diffère entièrement de celle que je propose.

Propriétés du redressement photoélectrique. — Sens du redressement. — On a vu que, quelle que soit la polarité, le contact obscur absorbe une grande partie de la tension. Je montrerai dans la deuxième partie que ce contact est responsable du redressement. Le sens facile de passage du courant est obtenu lorsque l'électrode masquée par le cache est positive. Ceci caractérise un semiconducteur de type *n*, c'est-à-dire dont les porteurs de courant sont des électrons libres. Ainsi les couches de CdS(Cu) ont le même type de conductibilité que les monocristaux de Frerichs (19).

Allure de la caractéristique statique. — Elle ressemble fortement à celle d'un redresseur typique au silicium (réf. 40, p. 57). Dans le

sens difficile, la concavité de la courbe est tournée vers le bas pour des valeurs faibles de la tension ($\sim 0,5$ V) et, dans le sens facile, la caractéristique est à peu près linéaire à partir de quelques dixièmes de volt.

Petitesse de l'effet photovoltaïque. — J'ai observé, avec les couches de CdS(Cu), deux anomalies :

a) L'effet est extrêmement petit, ce qui semble indiquer que les porteurs minoritaires du courant, les trous libres, sont très peu mobiles ou ont une durée de vie très brève.

b) Au point de vue relatif, le courant de court-circuit est le plus grand lorsque la lumière ionise seulement les impuretés ($\lambda > 5\,100$ Å). Ceci ne s'explique pas avec les mécanismes proposés jusqu'à ce jour (26).

Influence des conditions expérimentales. — Deux facteurs tendent à limiter la valeur de R_{max} : les électrodes peintes à la main avec de l'or colloïdal ne sont pas parfaitement rectilignes ; le cache est posé non directement sur la couche mais sur son support en verre épais d'environ 2 mm et par suite une fraction de la lumière diffuse jusqu'au contact masqué.

Influence de la grandeur et de la nature de l'éclairement. — R_{max} augmente avec l'éclairement, le taux de croissance étant très variable d'une cellule à l'autre. Pour une cellule donnée, R_{max} dépend plus de la valeur de la photoconductibilité que de la longueur d'onde de la lumière utilisée.

Inertie. — Le courant photoélectrique est très inerte à 15° C et, pour tracer la courbe de la figure 5*a*, j'ai dû, après chaque déplacement de la position du cache, attendre 5 minutes environ avant de mesurer les courants pour les deux polarités.

Deuxième partie. — Interprétation.

Schéma énergétique. — La figure 7 permet d'expliquer l'effet de redressement photoélectrique pour une couche de CdS(Cu) montée avec électrodes d'or. Elle correspond au cas où la lumière ionise seulement des impuretés de type donneur ($\lambda > 5\,100$ Å). On verra que, pour $\lambda < 5\,100$ Å, le schéma n'est pratiquement pas différent.

Voici les points essentiels : il existe deux régions à conductibilité ohmique, la zone obscure et la zone éclairée et trois régions à conduc-

tibilité unipolaire : le contact éclairé CdS — Au, la barrière interne qui sépare les parties obscure et éclairée, le contact obscur CdS — Au. Je vais étudier successivement les propriétés de ces trois barrières.

La barrière CdS — Au de la zone obscure et le redressement photo-électrique. — ORIGINE DU REDRESSEMENT. — Pratiquement le redressement est dû au contact obscur CdS — Au. En effet, le contact éclairé joue un rôle relativement faible puisque, dès qu'une partie de la

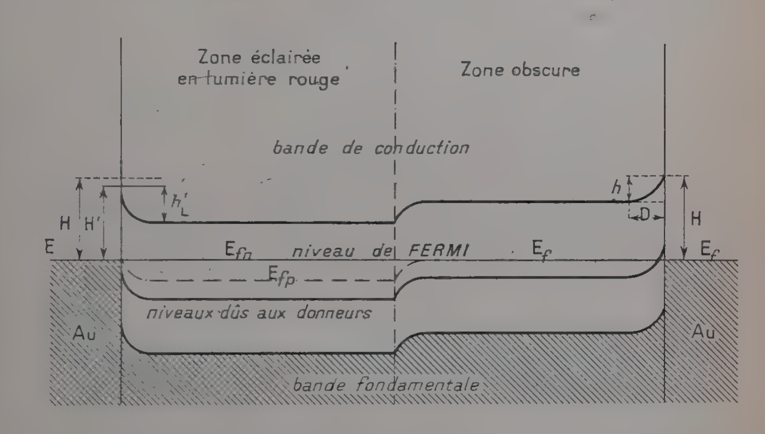


Fig. 7.

couche est masquée par le cache, le courant, *pour les deux polarités*, diminue fortement. D'autre part l'expérience montre que la barrière interne n'est pas assez résistante pour créer seule un redressement. Il est normal d'ailleurs qu'elle soit moins résistante que la barrière obscure SC — M car, étant située à un niveau énergétique moins élevé (voir fig. 7), elle possède une densité d'électrons libres beaucoup plus grande.

L'étude du redressement doit donc permettre de connaître les propriétés de la barrière SC — M de la zone obscure. A cette fin, je commence par définir le niveau de Fermi.

NIVEAU DE FERMI E_f. — Dans la zone obscure, E_f permet de déterminer, par la formule de Fermi-Dirac, la probabilité d'occupation $f(E)$ du niveau d'énergie E par un électron :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp{(E - E_f)/kT}} \qquad (1)$$

k constante de Boltzmann, T température absolue. On peut déterminer E_f par des mesures de conductibilité. Dans le cas de CdS(Cu),

cette détermination est difficile et assez imprécise, pour $T \leqslant 300°$ K, car :

a) On ne connaît pas actuellement la structure énergétique de la bande de conduction et par suite E_f ne peut être connu qu'à une constante additive près.

b) La conductibilité à l'obscurité est souvent très faible et sa mesure peut être faussée par les chutes de potentiel aux barrières, les phénomènes de polarisation électrique (48), la très grande inertie photoélectrique (48).

Néanmoins, j'ai pu obtenir les résultats suivants :

a) Le niveau de Fermi varie suivant les préparations en restant toujours profond. Pour la majorité des cellules, si E_c est l'énergie des niveaux les plus bas de la bande de conduction, on a :

$$E_c - E_f > 0{,}6 \text{ eV},$$

b) pour les cellules qui ont un courant d'obscurité à peine décelable, E_f doit être situé vers le milieu de la bande interdite

$$(E_c - E_f \sim 1{,}2 \text{ eV}).$$

Ces résultats indiquent que les centres donneurs peu ionisés sont profonds. Or l'incorporation de Cu fait apparaître des centres donneurs (23), à un niveau E_d tel que $E_c - E_d \sim 1{,}6$ eV. Si ces centres donneurs sont les seuls présents, le niveau de Fermi doit satisfaire à l'inégalité :

$$E_c - E^f \geqslant (E_c - E_d)/2 \sim 0{,}8 \text{ eV}.$$

On voit donc que, étant donnée la précision des mesures de conductibilité, les résultats expérimentaux peuvent s'expliquer en supposant que les seuls niveaux donneurs *efficaces* sont ceux qui résultent de l'incorporation de Cu.

Hauteur *h* de la barrière. — Le travail de sortie W d'un corps se mesure par la profondeur de son niveau de Fermi par rapport à l'énergie d'un électron au repos dans le vide à proximité immédiate de la surface de ce corps. Lorsqu'on réunit deux corps ayant des travaux de sortie différents, ces corps se mettent en équilibre en égalisant leurs niveaux de Fermi. Ceci se réalise par le passage d'électrons de l'un des corps dans l'autre avec pour conséquence la formation d'une double couche électrique ou « barrière » à leur surface de contact. A l'équilibre, cette barrière est caractérisée, du côté métal par sa hauteur H, et du côté semiconducteur par sa hauteur *h* et son épaisseur D.

La hauteur *h* est égale à la différence des travaux de sortie :

$$h = W_{Au} - W_{CdS}.$$

Comme E_f varie d'un spécimen à l'autre, W_{CdS} et *h* varient aussi. On peut cependant calculer un ordre de grandeur de *h* car on sait

que le gallium forme avec CdS des contacts relativement peu résistants (37). En admettant $W_{Ga} < W_{CdS}$ et en utilisant les valeurs (14) : $W_{Au} = 4.76$ eV, $W_{Ga} = 4,20$ eV, on a :

$$h < 0,56 \text{ eV}.$$

On trouve expérimentalement $h \sim 0,2$ eV (fig. 6) pour une cellule à très faible courant d'obscurité donc à niveau de Fermi profond. Cette valeur expérimentale est donc raisonnable.

Epaisseur D de la barrière. — On a affaire à une barrière de Schottky (réf. 40, p. 78), dans laquelle la charge d'espace provient de l'ionisation de centres donneurs. Par opposition au cas du germanium, où les donneurs sont généralement situés près de la bande de conduction et par suite entièrement ionisés dans toute la barrière (couche « d'exhaustion »), dans le cas présent les impuretés sont situées profondément par rapport à E_f. Par suite, dans la totalité ou au moins la plus grande partie de la barrière, l'ionisation des donneurs est faible (couche « à réserve »). B. Davydov (15) a étudié le redressement dû à une telle barrière. Cependant le cas particulier de CdS diffère du sien et conduit à des équations différentes.

On trouvera au chapitre IV un schéma énergétique de CdS(Cu) (fig. 18*a*) qui rend compte de ses propriétés photoconductrices spéciales. J'indique seulement ici les éléments utiles au calcul de la barrière : la densité N_d des centres donneurs est très grande : $N_d = 10^{18}$ cm^{-3} (valeur moyenne mesurée au laboratoire par C. Romiguière). La densité n_d des centres donneurs qui ont perdu un électron est, en général, beaucoup plus grande que la densité n des électrons libres :

$$n \ll n_d \ll N_d.$$

Ceci est, en particulier, réalisé pour toutes les cellules telles que $E_c - E_f > 0,9$ eV, cette profondeur du niveau de Fermi ayant pour origine la présence de niveaux de type accepteur dans la bande interdite. Ces niveaux peuvent être situés soit au-dessus soit au-dessous des niveaux donneurs et captent des électrons au dépend de ces derniers. Je vais considérer les deux cas :

a) Accepteurs situés à un niveau E_a inférieur à celui des donneurs. Soit N_a leur densité. On a dans ce cas :

$$N_a = n_d \ll N_d.$$

b) trappes situées à un niveau E_t supérieur à celui des donneurs. Soit N_t leur densité et n_t la densité des électrons captés par ces trappes. On a :

$$n_d = n_t = N_t . f(E_t)$$

en particulier si $E_t - E_f \geqslant 4kT$:

$$n_d = n_t = N_t \exp - (E_t - E_f)/kT. \qquad (2)$$

Lorsqu'une barrière se forme au contact d'un métal, la neutralité électrique est rompue et la charge d'espace a pour expression :

$$\text{cas } a) \quad \rho = e(n_d - N_a) \qquad \text{cas } b) \quad \rho = e(n_d - n_i).$$

Soit E l'accroissement d'énergie d'un électron situé au bas de la bande de conduction en un point P de la barrière par rapport à l'éner-

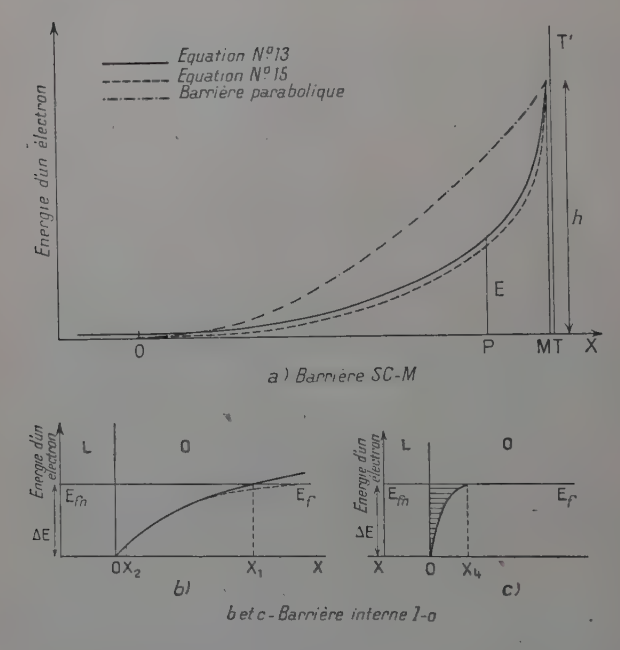


Fig. 8*a*. — Barrière SC-M.

Fig. 8 *b* et *c*. — Barrière interne *l* — *o*.

gie au point O origine de la barrière du côté du semiconducteur (voir fig. 8*a*). On a :

$$(n)_p = (n)_0 \exp - E/kT. \tag{3}$$

D'autre part, l'équilibre statistique entre centres donneurs et électrons libres s'écrit, en supposant $n_d \ll N_d$:

$$nn_d = N_d N_c \exp - (E_c - E_d)/kT = C^{te} \tag{4}$$

où N_c est le nombre de niveaux équivalents de la bande de conduction. Les équations (3) et (4) conduisent à :

$$(n_d)_p = (n_d)_0 \exp E/kT. \tag{5}$$

Si à l'obscurité les trappes sont peu remplies :

$$n/n_t \doteq C^{te} \tag{6}$$

d'où :

$$(n_t)_p = (n_t)_0 \exp - E/kT. \tag{7}$$

En combinant ces relations et l'équation de Poisson, il vient :

cas a)
$$\frac{d^2E}{dx^2} = \frac{4\pi e^2 N_a}{\varkappa}(\exp E/kT - 1) \tag{8}$$

cas b)
$$\frac{d^2E}{dx^2} = \frac{4\pi e^2 n_d}{\varkappa}(\exp E/kT - \exp - E/kT) \tag{9}$$

avec les notations : x, coordonnée d'espace suivant l'axe de la barrière ; e, charge de l'électron ; $\varkappa$, constante diélectrique de CdS, ~ 10 u. e. s cgs. Dans la formule (9) n_d représente $(n_d)_0$.

Solution de l'équation (9). — Celle-ci correspond, en fait, au cas de CdS(Cu). Une première intégration donne :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)^2 = \frac{1}{A^2}(\exp E/kT + \exp - E/kT) + C^{te} \tag{10}$$

avec :

$$A = \left(\frac{8\pi e^2 n_d kT}{\varkappa}\right)^{-\frac{1}{2}}. \tag{11}$$

On impose, au point O, $\frac{dE}{dx} = 0$; d'où :

$$dx = A\,(\exp E/kT + \exp - E/kT - 2)^{-\frac{1}{2}} dE. \tag{12}$$

La solution de (12) est :

$$\boxed{x = -\left(\frac{\varkappa kT}{8\pi e^2 n_d}\right)^{\frac{1}{2}} \operatorname{arg\,ch} \frac{1}{\operatorname{th} E/2kT} + C^{te}} \tag{13}$$

Cette barrière est représentée sur la figure 8a. x tend vers $-\infty$ quand E tend vers zéro ; ceci provient des conditions imposées au point origine de la barrière : $\frac{d^2E}{dx^2} = 0$, $\frac{dE}{dx} = 0$. Ces conditions strictes conduisent donc à une barrière d'épaisseur infinie.

Je choisis comme hauteur de la barrière : $h = 0{,}2$ eV et je prends

une densité de donneurs ionisés relativement faible : $n_d = 10^{13}$ cm^{-3}. Pour calculer une épaisseur finie D de la barrière, je prends conventionnellement comme point origine le point tel que $E = kT/2$. J'obtiens :

$$D = 1{,}72 \cdot 10^{-4} \text{ cm.}$$

D'autre part, D varie comme $(n_d)^{\frac{1}{2}}$. Comme on peut difficilement supposer à l'obscurité $n_d > 10^{15}$ cm^{-3}, on voit que la barrière est toujours large : $D \geqslant 2 \cdot 10^{-5}$ cm. En particulier elle est plus large que les barrières paraboliques usuelles ($\sim 10^{-6}$, 10^{-5} cm).

Autre solution. — Pour trouver d'emblée une épaisseur D finie, on peut, comme pour les barrières à couche d'exhaustion, admettre à l'origine : $\frac{d^2E}{dx^2} \neq 0$, $\frac{dE}{dx} = 0$, soit :

$$\frac{dE^2}{dx^2} = \frac{4\pi e^2 n_d}{\varkappa} \exp E/kT \tag{14}$$

d'où :

$$\boxed{x = \left(\frac{\varkappa kT}{2\pi e^2 n_d}\right)^{\frac{1}{2}} \text{arc cos} \,(\exp - E/2kT)} \tag{15}$$

La barrière a alors une épaisseur maximum x_m :

$$x_m = \left(\frac{\pi \varkappa kT}{8 e^2 n_d}\right)^{\frac{1}{2}} = 2{,}61 \cdot 10^{-4} \text{ cm.}$$

J'aurais obtenu la même valeur en prenant pour origine de la solution de l'équation (9) le point tel que $E = kT/5$.

Les formules (13) et (15) traduisent l'une et l'autre deux propriétés essentielles : *cette barrière possède une partie inférieure très large et une partie supérieure très mince.* Son profil est donc très différent de celui d'une barrière parabolique à couche d'exhaustion (fig. 8*a*).

Vu la faible épaisseur de sa partie supérieure, cette barrière est très sensible au champ électrique : on comprend ainsi que la partie négative de la caractéristique présente une concavité tournée vers le bas pour de faibles tensions (fig. 6).

La barrière interne et ses conséquences. — NIVEAUX DE QUASI-FERMI DE LA ZONE ÉCLAIRÉE. — Dans CdS les électrons et les trous libres ont une durée de vie très grande par rapport au temps de relaxation (intervalle τ entre deux chocs avec le réseau). Ces porteurs ont par suite des distributions d'énergie de caractère thermique. Il leur cor-

respond donc deux niveaux, l'un E_{fn} pour les électrons, l'autre E_{fp} pour les trous, définissant ces distributions. On les appelle les niveaux de quasi-Fermi des porteurs.

Si on désigne par n_L et n_0 les concentrations en électrons libres à la lumière et à l'obscurité, on a par définition, puisqu'on se trouve dans un cas non dégénéré :

$$E_{fn} - E_f = kT \log_e n_L/n_0. \qquad (16)$$

Comme n_L/n_0 peut être très grand ($> 10^6$), on voit que, à $T = 300^\circ$ K, $E_{fn} - E_f$ peut être grand ($\sim$ 0,3 à 0,4 eV).

Raccordement des zones obscure et éclairée. — On opère ce raccordement en reliant les deux niveaux de quasi-Fermi E_{fn} et E_{fp} au niveau de E_f de la zone obscure. Comme l'effet photovoltaïque est négligeable, aucun courant ne circule en l'absence de tension. Il faut donc annuler dans la zone intermédiaire la somme du courant d'électrons et du courant de trous. Les niveaux de quasi-Fermi s'y prêtent bien. En effet, Shockley (34) a montré que les courants portés par les électrons et les trous, sous l'action combinée d'un champ électrique et de la diffusion, ont pour expressions respectives :

$$I_n = e\mu_n n \frac{dE_{fn}}{dx} \quad (17) \qquad \text{et} \qquad I_p = e\mu_p p \frac{dE_{fp}}{dx} \quad (18)$$

μ_n et μ_p étant les mobilités des électrons et des trous.

Dans le cas présent, on a probablement $\mu_p < \mu_n$ et sûrement $p \ll n$. L'égalité $I_n + I_p = 0$ conduit donc, dans toute la zone de raccordement à $dE_{fn}/dx \ll -dE_{fp}/dx$; en intégrant sur cette zone on obtient :

$$E_{fn} - E_f \ll E_f - E_{fp}$$

d'où pratiquement :

$$\boxed{(E_{fn})_L = (E_f)_0} \qquad (19)$$

Il existe ainsi une *barrière interne* de potentiel à la limite des zones éclairée et obscure (Voir fig. 7). Elle assure le régime permanent dans lequel le courant dû au champ électrique équilibre le courant de diffusion. On peut appeler $l - o$ (lumière-obscurité) cette barrière essentiellement photoélectrique par analogie avec une barrière $n - p$ d'origine chimique.

Propriétés de la barrière interne $l - o$. — Il est important de préciser la structure de la barrière lorsque l'illumination est telle qu'il y a passage sans transition de la zone éclairée à la zone obscure. On peut envisager les cas limites suivants :

a) CdS à l'obscurité se comporte vis-à-vis de CdS éclairé comme un isolant sans trappes vis-à-vis d'un métal et la barrière est formée par la charge d'espace due aux électrons libres qui ont diffusé de la zone éclairée vers la zone obscure.

b) CdS à l'obscurité présente dans la bande interdite des niveaux inoccupés (trappes) et la charge d'espace est formée pratiquement par des électrons trappés.

Les deux cas ont un point commun : comme la conductibilité de CdS est toujours beaucoup plus grande en présence de lumière qu'à l'obscurité, la barrière $l - o$ s'étend seulement dans la zone obscure, de même qu'une barrière SC — M s'étend seulement du côté du semiconducteur.

Cas sans trappes. — On le traite comme le calcul de la charge d'espace qui existe au contact d'une cathode dans le vide (réf. 26, p. 57). En prenant l'origine des coordonnées à la limite d'éclairement (fig. 8*b*), on trouve pour le profil de la barrière :

$$x = x_0 \, (\exp E/2kT - 1) \tag{20}$$

avec :

$$x_0 = \left(\frac{\varkappa kT}{2\pi e^2 n_L} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{21}$$

x_0 est donc d'autant plus grand que l'éclairement est plus faible. Soient : $n_0 = 10^8 \text{ cm}^{-3}$, $n_L = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $\varkappa = 10$, $T = 300^0 \text{ K}$; n_0 correspond à une cellule dont le niveau de Fermi est relativement élevé ($E_c - E_f \sim 0,7$ eV) ; n_L correspond à un éclairement $\sim 10^{-5}$ W/cm². J'obtiens :

$$\Delta E = E_{fn} - E_f = 0,36 \text{ eV} \quad \text{et} \quad x_0 = 5 \,.\, 10^{-5} \text{ cm}.$$

Soit x_1 l'abscisse du point tel que $E(x_1) = \Delta E$; on trouve :

$$x_1 \simeq 1\,000 \; x_0 = 5 \,.\, 10^{-2} \text{ cm}.$$

On a, d'autre part, une indication sur la pente de la barrière à l'origine en considérant le point x_2 tel que :

$$10 n(x_2) = n(0),$$

on trouve :

$$E(x_2) = 0,06 \text{ eV} \quad \text{et} \quad x_2 = 2,15 x_0 \simeq 10^{-4} \text{ cm}.$$

Ainsi, même pour un fort éclairement, cette barrière est très large.

Cas avec trappes. — On peut faire certaines approximations :

1° On néglige la diffusion latérale des électrons et des trous, car d'une part les mobilités sont faibles et d'autre part la relation $\mu_p p \ll \mu_n n$ entraîne que les courants I_n et I_p définis par les formules (17) et (18) sont négligeables.

2° On néglige la densité n_d des donneurs ionisés. En effet dans la plus grande partie de la barrière, elle est beaucoup plus faible que dans la zone obscure.

Dans ces conditions, la charge d'espace n'est due pratiquement qu'aux électrons trappés. Leur nombre est calculable facilement car on peut montrer (45) que, sous certaines conditions ici remplies, le taux d'occupation des trappes est déterminé par la position du niveau de quasi-Fermi E_{fn}. Deux cas se présentent :

a) *Les trappes sont situées à un niveau discret unique* E_t comme le supposent Kröger et alii (23). On verra (chap. IV) qu'on est alors conduit à leur attribuer une certaine profondeur :

$$E_c - E_t \sim 0,7 \text{ à } 1 \text{ eV}.$$

A l'obscurité, on a en général $E_t > E_f$. Par contre, lors d'une illumination on a $E_{fn} > E_t$, sauf pour des éclairements très faibles. Soit N_t la densité des trappes ; je pose : $E_t - E_f = \Delta E_2$. Le remplissage des trappes dans la barrière est déterminé par E_{fn}. Deux cas se présentent :

1° $\Delta E < \Delta E_2$; les trappes sont faiblement ionisées dans toute la barrière ($n_t \ll N_t$). Les équations (6) et (7) sont alors valables et le profil de la barrière $l - o$ est donné par une formule analogue à la formule (15).

2° $\Delta E > \Delta E_2$; dans la partie inférieure de la barrière de hauteur $\Delta E - \Delta E_2$, les trappes sont alors complètement remplies et le profil de la barrière peut être décomposé en deux arcs de courbe : un arc supérieur large du type défini par la formule (15) et un arc inférieur parabolique nettement moins large que le précédent. Pour calculer l'épaisseur totale de la barrière, il est suffisant de définir ce dernier arc par (cf. réf. 40, p. 57) :

$$E = \frac{2\pi e^2 N_t x^2}{\varkappa}. \tag{22}$$

Soit x_3 la largeur totale de la barrière :

$$x_3 \simeq \left(\frac{\varkappa kT}{2\pi e^2 n_t}\right)^{\frac{1}{2}} \text{arc cos} (\exp - \Delta E_2/2kT) + \left(\frac{\varkappa}{2\pi e^2 N_t}\right)^{\frac{1}{2}} (\Delta E - \Delta E_2)^{\frac{1}{2}}. \tag{23}$$

Soient encore : $T = 300°$ K ; $n_d = 10^{13}$ cm^{-3} ; $\Delta E = 0,36$ eV. Soit $N_t = 10^{16}$ cm^{-3}. Hors de la barrière, j'ai : $n_t = n_d = 10^{13}$ cm^{-3} et $E_t - E_f = \Delta E_2 = 0,18$ eV.

D'où : $x_3 \simeq (2,55 \cdot 10^{-4} + 1,41 \cdot 10^{-5})$ cm $\simeq 2,7 \cdot 10^{-4}$ cm.

b) *La repartition des trappes est une répartition continue* comme le suppose A. Rose (27). Dans ce cas, toutes les trappes situées dans le triangle hachuré de la figure 8c sont remplies. Je suppose une distribution uniforme des trappes, au moins au voisinage de E_f, et je pose : $dN_t/dE = t$.

L'équation de Poisson s'écrit, pour $E_{fn} - \Delta E \leqslant E \leqslant E_{fn}$:

$$\frac{d^2E}{dx^2} = \frac{4\pi e^2 t}{\varkappa}(E - E_{fn}). \tag{24}$$

D'où, en supposant $\left(\frac{dE}{dx}\right) = 0$ pour $E = E_{fn}$:

$$x = \left(\frac{\varkappa}{4\pi e^2 t}\right)^{\frac{1}{2}} \log_e \frac{\Delta E}{E_{fn} - E} \tag{26}$$

Quand E tend vers E_{fn}, x tend vers l'∞ (cf. p. 15). Je définis une épaisseur effective de la barrière en considérant le point d'abscisse x_4 tel $E_{fn} - E(x_4) = kT/2$. Soit $t = 10^{15}$ cm^{-3} (eV)$^{-1}$, valeur indiquée par Rose, et $\Delta E = 0{,}36$ eV. J'obtiens :

$$x_4 = 2{,}5 \,.\, 10^{-4} \text{ cm}.$$

Cette barrière a donc une largeur voisine de la barrière calculée au paragraphe précédent par la formule (23).

La barrière $l - o$ et le problème de la télévision par semiconducteurs. — On sait qu'on réalise des tubes de prise de vue à faisceau d'électrons lents qui utilisent la photoconductibilité de CdS (5,42). Comme pour avoir une bonne définition des images, il faut que les barrières $l - o$ soient minces, j'ai pensé que ces tubes pourraient renseigner sur le type de barrière.

En fait, il semble qu'actuellement la définition soit limitée par la largeur du faisceau électronique au niveau de la couche. En effet, on constate expérimentalement que, quel que soit l'éclairement, deux traits distants de $1{,}5 \,.\, 10^{-3}$ cm ne sont pas séparés tandis que deux traits légèrement plus écartés le sont bien.

Le fait qu'aux très faibles éclairements la définition reste bonne indique que la barrière exponentielle du cas sans trappe n'intervient probablement pas. En effet, admettons que deux points soient vus distincts si le rapport des densités en électrons libres est $\geqslant 10$. Supposons que, pour un faible éclairement, $n_L = 10^{10}$ cm^{-3}. En reprenant les calculs de la page 18 on trouve : $x_2 \simeq 10^{-2}$ cm, donc deux points distants de $3 \,.\, 10^{-3}$ cm ne pourraient être séparés. Il serait cependant souhaitable de disposer de dimensions du faisceau plus petites ($\sim 5 \,.\, 10^{-4}$ cm) pour avoir des résultats encore plus nets.

On peut en tout cas conclure : les trappes jouent deux rôles dans les problèmes de télévision : elles sont en partie à l'origine d'une inertie gênante (traînage). Par contre, elles aident à obtenir une image nette, ce qui permet d'envisager des progrès des tubes du côté de la définition.

La barrière $l - o$ dans le cas de la lumière bleue. — Lorsqu'on a $\lambda < 5\,100$ Å, les transitions optiques ont lieu de bande à bande et la densité des trous libres est beaucoup plus grande qu'à l'obscurité. Cependant, comme CdS éclairé reste de type n, on a encore :

$$\mu_p p \ll \mu_n n,$$

et on obtient, comme avec la lumière rouge, la relation (19). Par suite le schéma énergétique représentant la barrière interne dans le cas de la lumière bleue est analogue à la figure 7.

Conditions du redressement maximum. — Il faut que la zone obscure soit assez large pour que les barrières SC — M et $l - o$ puissent se former complètement, sans empiéter l'une sur l'autre. On a trouvé pour la largeur D de la barrière SC — M :

$$D \sim 2.10^{-4} \text{ cm}.$$

Pour la barrière $l - o$, on a obtenu :

soit $x_3 \sim 2,7.10^{-4}$ cm soit $x_4 \sim 2,5.10^{-4}$ cm.

On peut ainsi prendre la valeur $S \sim 5.10^{-4}$ cm pour la somme des épaisseurs des deux barrières. Il subsiste donc un écart d'un facteur 10 environ entre la valeur S calculée et la valeur expérimentale $D_0 \sim 5.10^{-3}$ cm. Cet écart peut être expliqué par les facteurs cités dans la première partie : irrégularité des électrodes, lumière diffusée.

Le contact CdS — Au de la zone éclairée. — Je vais me limiter au cas d'une illumination en lumière rouge.

Hauteur h_L de la barrière éclairée. — On peut admettre que, dans la quasi-totalité de la barrière éclairée en lumière rouge, on a $\mu_p p \ll \mu_n n$. En raisonnant comme pour le raccord des zones éclairée et obscure, on obtient :

$$\boxed{(E_{fn})_{CdS} = (E_f)_{Au}} \qquad (27)$$

Par suite, h_L a pour expression :

$$\boxed{h_L = h + E_{fn} - E_f} \qquad (28)$$

Dans cette formule, j'ai omis la correction de la *force image*. Dans un calcul précis, il y a lieu, en effet, de tenir compte de la présence

du métal, qui crée une énergie supplémentaire ayant pour expression, pour un électron :

$$E_{\text{image}} = -\frac{e^2}{4\varkappa x}, \tag{29}$$

où x est la distance de l'électron au métal (on suppose $x > 3{,}10^{-8}$ cm). Pour une barrière SC — M à l'obscurité et relativement large, cette correction est négligeable. On verra qu'elle peut ne pas l'être pour une barrière éclairée.

Epaisseur D_L de la barrière éclairée. — Tandis que h_L dépend principalement de la conductibilité de la zone éclairée (par l'intermédiaire du niveau de quasi-Fermi E_{fn}), D_L dépend essentiellement du modèle utilisé.

Ainsi, avec le modèle a de la page 13, on constate que, sauf aux éclairements *très* intenses, la lumière ne modifie pas la densité des donneurs ionisés ($n_d = N_a$). Une illumination ne change donc pas le profil de la barrière qui reste défini par l'équation (8). Par contre, avec le modèle b du même paragraphe, la barrière est modifiée par un éclairement. On verra au chapitre IV qu'avec ce modèle la densité n_d des donneurs ionisés augmente avec l'éclairement jusqu'à ce que les trappes soient remplies d'électrons ; si l'éclairement augmente encore, n_d reste constant ($n_d = N_t$) et ne recommence à croître que pour les éclairements très forts tels que $n \geqslant N_t$.

Le calcul du profil de la barrière éclairé est difficile, car :

a) L'équilibre détaillé (detailed balancing) entre les niveaux est détruit.

b) Le nombre de photons rouges absorbés en un point de la barrière dépend du degré d'ionisation des centres donneurs en ce point. Lorsque l'absorption est faible, on peut représenter ce nombre par une expression du type $f(N_d - n_d)/N_d$, où f est le nombre de photons absorbés par centimètre cube et par seconde hors de la barrière.

Les calculs sont simplifiés aux basses températures ($< 0°$ C). Dans ce cas, on montrera que, même pour de faibles éclairements, les trappes sont entièrement remplies ($n_t = N_t$). De plus, quand on examine les échanges électroniques dans la barrière, on voit que les trappes y restent également remplies ; par suite il y a équilibre entre les niveaux de la bande de conduction et les niveaux des centres donneurs. En tenant compte de la condition b) ci-dessus, cet équilibre s'écrit :

$$f(N_d - n_d)/N_d - cnn_d = 0 \tag{30}$$

où c représente la probabilité de capture par seconde d'un électron par un centre donneur ionisé. Je reprends les notations utilisées pour la barrière SC — M à l'obscurité. En un point P, auquel correspond

l'accroissement d'énergie E, la densité des électrons libres reste définie par la formule (3). Les formules (3) et (30) déterminent n_d :

$$n^d = \frac{N_t}{N_t/N_d + \exp - E/kT} \qquad (31)$$

et l'équation de Poisson s'écrit :

$$\frac{d^2E}{dx^2} = \frac{4\pi e^2 N_t}{\varkappa}\left(\frac{1}{N_t/N_d + \exp - E/kT} - 1\right). \qquad (32)$$

Cette équation ne dépend pas de f ; *le profil de la barrière est donc indépendant de l'éclairement, à partir du moment où celui-ci est suffisant pour remplir toutes les trappes.*

On remarque que, pour E petit, l'équation (32) est du type de l'équation (8) et que lorsque E est grand, on est ramené à une barrière parabolique. Ceci permet de calculer D_L de façon approchée, suivant une méthode analogue à celle de la page 19. Soit, à nouveau : $N_d = 10^{18}$ cm^{-3} ; $N_t = 10^{16}$ cm^{-3} ; $h = 0,2$ eV ; $E_{fn} - E_f = 0,36$ eV. Soit, d'autre part, $T = 250°$ K. On trouve : $D_L = 10^{-5}$ cm.

En comparant les valeurs de D et D_L, on constate qu'avec ce modèle, *la lumière diminue fortement l'épaisseur de la barrière.* On a en effet :

$$D/D_L \sim 20.$$

Si, maintenant, on applique la correction de la force image, on trouve que le point, où la hauteur de la barrière est maximum, se trouve à une distance $x \simeq 10^{-7}$ cm du métal et que la hauteur est diminuée de $\Delta h_L = 0,036$ eV. On a donc pour hauteur corrigée de la barrière (cf. fig. 7) :

$$h'_L = h_L - \Delta h_L = 0,52 \text{ eV}.$$

On voit que la correction reste faible et que la formule (28) est une bonne approximation.

Résistance de la barrière éclairée. — Davydov (15) et Schottky (33) ont montré que la résistance des barrières particulières qu'ils ont considérées varie, dans le sens difficile de passage du courant, comme $(n_d)^{-\frac{1}{2}}$. En fait, ce résultat est général ; il provient de la structure de l'équation de Poisson qui relie une dérivée seconde à une densité de charge.

On montre aussi que la résistance varie, dans le sens rectifiant, comme exp $(-H/kT)$, où H est la hauteur du sommet de la barrière par rapport au niveau de Fermi du métal. Du fait de la correction Δh_L de force image, la hauteur H′ de la barrière SC — M éclairée

est plus petite que la hauteur H de la barrière SC — M à l'obscurité (cf. fig. 7) et :

$$H' = H - \Delta h_L. \qquad (33)$$

On peut, avec ces deux facteurs, évaluer la variation de résistance de la barrière SC — M due à un éclairement. Avec les valeurs numériques déjà utilisées, le facteur $(n_d)^{-\frac{1}{2}}$ conduit à un rapport compris entre 30 et 100, tandis que la correction de force image conduit à un rapport égal à exp $(-\Delta h_L) \sim 4$. Le produit de ces rapports varie de 120 à 400. Si on compare ces nombres à la valeur expérimentale $R_{max} \sim 20$, on constate un écart d'un facteur 10 environ. Cet écart provient, pour une faible part de la résistance propre de la partie éclairée de la couche, et pour la plus grande part de la lumière diffusée qui atteint le contact SC — M obscur et diminue fortement sa résistance.

On peut de plus interpréter les courbes de la figure 2 relatives à un éclairement uniforme en lumière rouge : la fraction de la tension, appliquée au contact SC — M polarisé dans le sens rectifiant, augmente avec l'éclairement car la résistance de la couche diminue plus rapidement que celle de ce contact. En particulier, dès que $n_d = N_t$, l'augmentation de l'illumination diminue la résistance de la couche mais laisse celle de la barrière pratiquement inchangée. Par suite, l'écart à la loi d'Ohm augmente avec l'éclairement.

Comparaison avec d'autres modes de redressement. — Le mécanisme que je viens de décrire montre l'influence d'une dissymétrie optique sur une caractéristique électrique symétrique. Il est donc différent de ceux de la photodiode (7) et du phototransistor (35) dans lesquels la lumière agit sur une caractéristique déjà dissymétrique. Il diffère également du mécanisme de redressement des isolants photoconducteurs.

CdS(Cu) redresse photoélectriquement parce que, au contact de l'or, il forme une barrière SC — M résistante sur laquelle la lumière agit fortement. Pour des raisons analogues, sa conductibilité est fortement unipolaire si les deux électrodes utilisées sont de nature différente (Ag — Al ou Ag — In) (11) (37) ou géométriquement dissymétriques.

Conclusion. — A. — CdS(Cu) présente les propriétés suivantes :

a) Sa grande photosensibilité permet de mettre en évidence des effets spécifiquement photoélectriques.

b) En particulier, une illumination dissymétrique provoque un effet très net de redressement qui, d'une part renseigne sur le type de conductibilité (type *n*), et qui d'autre part permet de déterminer les caractéristiques de la barrière CdS — Au de la zone obscure, qui

est responsable du redressement. Dans cette barrière, les centres donneurs sont peu ionisés ; elle a par suite un profil spécial, que j'ai déterminé ; sa hauteur est d'environ 0,2 eV, son épaisseur de l'ordre de 10^{-4} cm.

c) La petitesse de l'effet photovoltaïque montre que les trous sont peu mobiles et/ou ont une durée très brève.

d) La lumière modifie fortement l'équilibre électronique et, en particulier, déplace de quelques dixièmes d'eV le niveau de quasi-Fermi des électrons E_{fn}. La conductibilité par trous étant négligeable. il en résulte l'apparition, à la limite des zones éclairée et obscure, d'une barrière interne $l - o$. Cette barrière joue un rôle important pour la définition des images dans les tubes de télévision utilisant les couches de CdS(Cu) ; son épaisseur est fortement réduite par suite de la présence de trappes.

e) La lumière modifie aussi très fortement la barrière CdS — Au. Lors d'une illumination en lumière rouge, sa hauteur augmente mais son épaisseur diminue fortement. Sa résistance électrique est également très diminuée. Ces propriétés sont directement liées à la structure énergétique de CdS(Cu).

B. — Cette étude a établi certaines propriétés générales :

a) Le critère d'Amirhanoff, cité au début de ce chapitre, n'est pas une condition suffisante pour l'apparition d'un phénomène de redressement.

b) Lorsque l'essai du redressement photoélectrique conduit à un résultat positif, il permet de reconnaître simplement si le semiconducteur est de type *n* ou *p*.

CHAPITRE III

Variation optique du potentiel de contact du CdS.

Première partie. — Introduction.

Idée initiale. — On a vu que le niveau de quasi-Fermi E_{fn} d'un semiconducteur de type *n*, éclairé, permet de caractériser sa photoconductibilité et de déterminer son raccordement soit avec le même semiconducteur à l'obcurité, soit avec un métal. Ce rôle important joué par E_{fn} m'a incité à réaliser une expérience dans laquelle la différence $E_{fn} - E$ soit mise en évidence directement. Une méthode m'a semblé assez adaptée : celle de la variation par la lumière de la différence de potentiel de contact (notée par la suite DPC) entre un

métal de référence et CdS. Je rappelle que la DPC entre un métal M_1 et un semiconducteur SC est une tension électrique définie par :

$$eV_{M1-SC} = W_{M1} - W_{SC} \quad (34)$$

où e est la valeur absolue de la charge de l'électron tandis que W_{M1} et W_{SC} sont les travaux de sortie du métal et du semiconducteur (fig. 9).

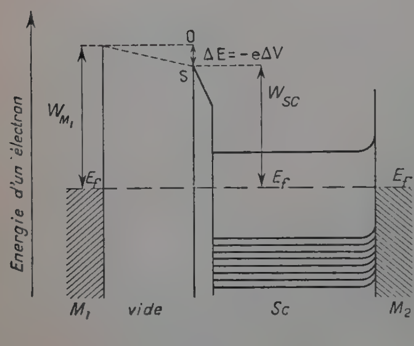


Fig. 9.

Comment la lumière modifie-t-elle le potentiel de contact ? — Deux cas au moins sont à considérer :

a) celui envisagé par W. Brattain et J. Bardeen (10) pour le germanium. Dans ce cas, par suite de l'existence d'états de surface (« Surface States »), une illumination modifie de façon sensible la charge d'espace qui existe dans une zone du semiconducteur relativement épaisse ($\sim 10^{-4}$ cm) au voisinage de la surface de séparation SC-vide.

b) Celui que je vais étudier ici, où l'action de la lumière est essentiellement de modifier le nombre des porteurs libres et par voie de conséquence la DPC. En fait, l'expérience montrera que, dans le cas de CdS(Cu), la lumière a également une action sur la barrière CdS-vide aux faibles éclairements. Comme cependant l'effet principal reste dû à la variation du niveau E_{fn}, je vais au début de cette étude supposer, en première approximation, que la hauteur de la barrière CdS-vide est indépendante de l'éclairement.

La figure 9 représente, en l'absence de tension extérieure, le schéma énergétique d'un semiconducteur en contact d'une part avec le vide, d'autre part, avec un métal M_2. Pour simplifier la figure, je n'ai pas représenté la charge d'espace large. M_1 et M_2 étant supposés reliés par un conducteur, l'équilibre entre les trois corps se fait par égalisation de leurs niveaux de Fermi.

Je suppose maintenant que le semiconducteur est éclairé du côté de sa surface tournée vers le vide. Avec les hypothèses précédentes, la lumière agit de la façon suivante :

1° Elle augmente le nombre des électrons libres et/ou celui des trous libres. Comme on l'a vu au chapitre II, il en résulte un nouvel équilibre électrique entre le semiconducteur et le métal M_2 qui lui sert de base.

2° Le potentiel électrique de la surface peut être modifié par la diffusion des porteurs libres, si le coefficient d'absorption de la lumière est grand par rapport à l'inverse de l'épaisseur du semiconducteur.

Ces deux causes entraînent une variation ΔV_L de la DPC. Il est commode de considérer la variation d'énergie correspondante :

$$\Delta E_L = -e\Delta V_L. \tag{35}$$

Sur les figures, ΔE_L est égal à la variation de SO. Divers cas sont à considérer suivant le type de semiconducteur, la mobilité relative

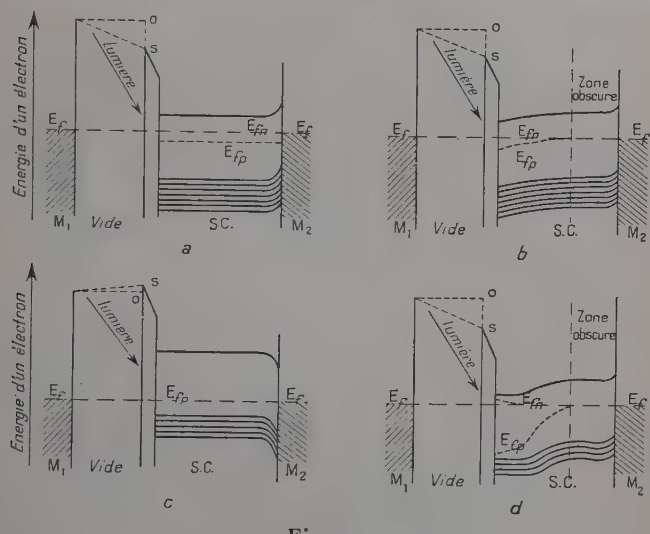


Fig. 10.

des électrons et des trous, le coefficient d'absorption de la lumière. La figure 10 représente quatre cas :

a-b) Semiconducteur typiquement *n*, irradié par une lumière, soit très faiblement, soit très fortement absorbée. On voit que dans les deux cas :

$$\Delta E_L = (E_f - E_{fn})_{\text{Surface}}. \tag{36}$$

c) Semiconducteur typiquement *p* et lumière très peu absorbée. On obtient alors :

$$\Delta E_L = (E_f - E_{fp})_{\text{Surface}}; \tag{37}$$

le résultat serait le même avec une lumière fortement absorbée.

d) Semiconducteur éclairé pour lequel au voisinage immédiat de

la surface $\mu_n n \sim \mu_p p$. Dans ce cas une saturation apparaît. Ainsi, si le semiconducteur est de type n, on a :

$$(E_f - E_{fn})_{\text{Surface}} < \Delta E_L < 0.$$

Les couches de CdS(Cu) étant de type n, on doit obtenir, quel que soit l'éclairement, une augmentation de la DPC. $\Delta V_L > 0$ donc $\Delta E_L < 0$.

Indépendance des variations optiques du potentiel de contact et du travail de sortie. — Pour un corps en équilibre thermique, il y a un lien étroit (formule 34) entre le potentiel de contact et le travail de sortie (noté TS par la suite). Toute variation de l'un s'accompagne d'une variation parallèle de l'autre. Je vais montrer que ce lien est rompu lors d'une illumination. Je dois d'abord définir le TS. A l'équilibre thermique, celui-ci est égal à la profondeur énergétique du niveau de Fermi E_f par rapport au sommet S de la barrière de sortie. Pour un corps éclairé E_f perd toute signification. Cependant, pour les phénomènes d'émission thermique auxquels on s'adresse généralement pour déterminer le TS, il ne semble pas douteux qu'on puisse utiliser le niveau de quasi-Fermi E_{fn} puisque celui-ci définit le degré d'occupation de tous les niveaux les plus élevés du semiconducteur. Soit ΔW_L la variation optique du TS. On a donc :

$$\Delta W_L = E_f - E_{fn} \tag{38}$$

et le courant i d'émission thermique du corps éclairé vaut :

$$\boxed{i = (1 - r)AT^2 \exp - \left(\frac{E_S - E_{fn}}{kT}\right)} \tag{39}$$

E_S énergie du sommet de la barrière de sortie, r coefficient dû à la réflexion des électrons, A constante universelle ($A = 120$ Amp/cm²).

Le TS étant ainsi défini, on constate que sa variation ne suit pas nécessairement celle de la DPC. En effet, pour un semiconducteur *typiquement* n ($\mu_p p \ll \mu_n n$), il y a bien égalité entre les deux variations : $\Delta E_L = \Delta W_L = E_f - E_{fn} < 0$, mais c'est le seul cas où cette égalité a lieu. En particulier pour un corps typiquement p, on a :

$$\Delta E_L = E_f - E_{fp} > 0 \quad \text{et} \quad \Delta W_L = E_f - E_{fn} \leqslant 0.$$

Ainsi, tandis que la lumière augmente ou diminue la DPC suivant le type de corps, elle ne peut que diminuer le TS ou le laisser inchangé. Plus généralement, on constate que, *de même que l'action de la lumière fait éclater la statistique commune des électrons et des trous en deux statistiques indépendantes, de même elle détruit le*

lien qui existe normalement entre TS et DPC. Cette divergence entre les variations optiques du TS et de la DPC a des conséquences qui seront examinées à la fin de ce chapitre (4e partie, § 5).

Deuxième partie. — Dispositif expérimental de mesure.

Principe de la méthode. — La méthode consiste à mesurer simultanément les variations de conductibilité et de potentiel de contact dues à deux éclairements différents 1 et 2 et à noter dans quelle mesure ces variations satisfont à la formule :

$$e\Delta V_L = kT \log_e \sigma_1/\sigma_2. \qquad (40)$$

Il existe plusieurs méthodes classiques de mesure de la DPC (9). J'ai utilisé une méthode d'optique électronique originale, dérivée des techniques particulières utilisées au laboratoire. Son principe est le suivant : dans un tube vidé se trouve une couche de CdS qui reçoit un faisceau très large d'électrons lents issus d'un canon à électrons. On trace les caractéristiques (V, *i*) pour deux éclairements différents : celles-ci doivent être parallèles et décalées de la variation ΔV_L de la DPC. Une partie de la couche est aménagée sous forme de cellule pour permettre la mesure de la conductibilité avant et après le tracé d'une caractéristique.

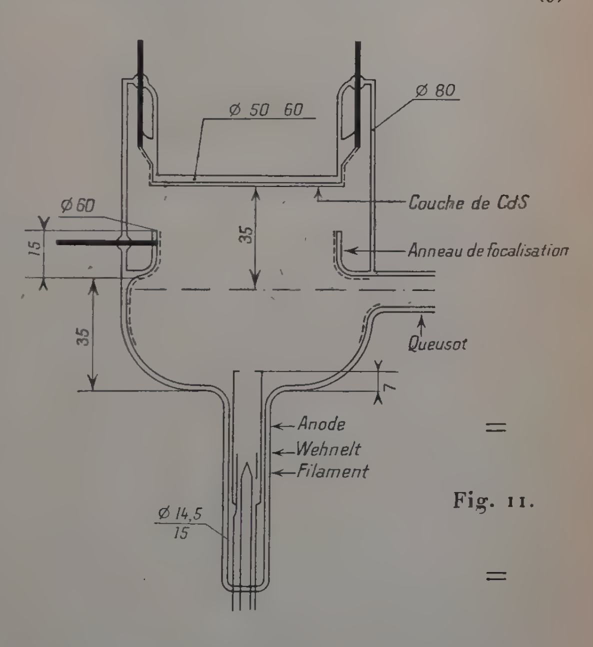


Fig. 11.

Description du dispositif. — Optique électronique. — Le tube (fig. 11) a la même forme que les tubes de télévision à couche de CdS (42) (43). A sa partie supérieure est déposée, sur une base en or, une couche de CdS(Cu) épaisse de 10^{-3} cm environ. L'optique

électronique comprend essentiellement le canon à électrons et une électrode de focalisation. Le canon a été calculé par W. Veith de façon à donner un faisceau d'électrons très large. Au niveau de la couche, la section du faisceau est de 6 cm² environ. Cette section est nécessaire pour éviter l'apparition d'une chute de potentiel dans la couche lors de sa traversée par le courant du faisceau. Une telle chute, en effet, est certainement à craindre avec un faisceau étroit puisqu'elle est la base du fonctionnement du tube de télévision.

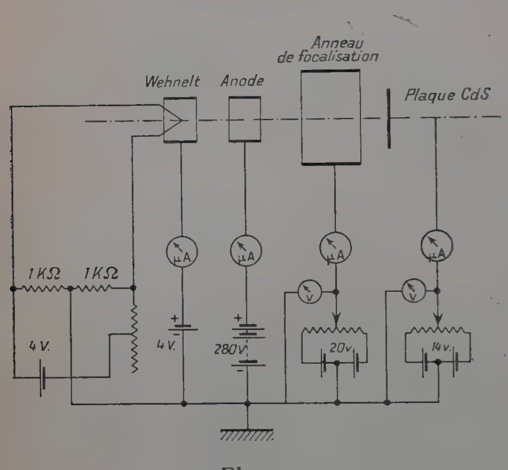


Fig. 12.

Dépôt de la couche de CdS. — On utilise un bâti de pompage où le vide est obtenu grâce à une pompe à diffusion de mercure. Le dépôt de CdS se fait par évaporation, l'évaporateur étant introduit par le queusot. L'incorporation de Cu est réalisée également par une évaporation, qui peut précéder ou suivre celle de CdS. Lorsqu'elle la précède, il est possible d'opérer sans que la couche de CdS soit mise au contact de l'air : la contamination de sa surface libre a ainsi des chances d'être réduite. Dans les deux cas, un recuit sous vide à 480° C environ permet la diffusion de Cu et fait apparaître la photosensibilité.

Circuits électriques. — Ils sont représentés schématiquement sur la figure 12. La cathode du canon est constituée par un fil de tungstène en forme de V. La pointe du V, où l'émission est maximum, est mise à un potentiel voisin de la masse grâce à deux résistances d'équilibrage. Tandis que les potentiels V_W et V_A du wehnelt et de l'anode sont fixes, la tension de focalisation est réglable. Enfin la tension plaque V_p varie entre des limites assez larges pour permettre de décrire la partie intéressante de la caractéristique.

Système optique. — Ce système (fig. 13) permet d'éclairer uniformément la surface de la couche du côté du vide. Un verre dépoli, éclairé par une lampe à filament de tungstène sert d'objet lumineux. Avec le filtre Schott, BG12, 2 mm, on obtient une lumière bleue fortement

absorbée tandis que les filtres Schott OG3 ou RG2, 4 mm, donnent une lumière rouge peu absorbée. Une cuve à eau coupe l'infrarouge au delà de 13 000 Å. Des diaphragmes permettent de diminuer l'éclairement de façon connue et uniforme.

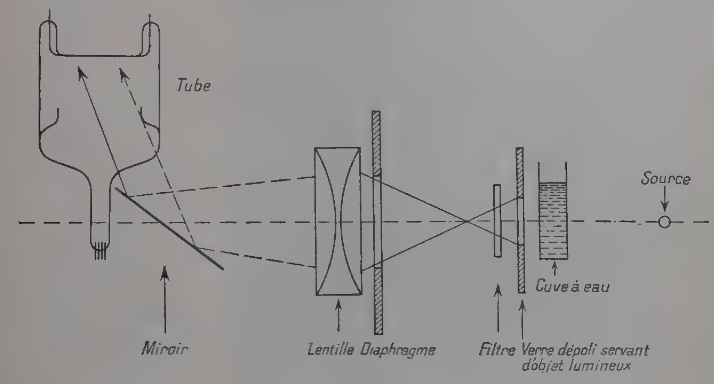


Fig. 13.

Maintien de la couche sous vide. — Adsorption des gaz. — Il m'a semblé important dès le début de cette étude de disposer d'un bon vide. Les facteurs suivants déterminent sa valeur :

a) La couche de CdS ne prend sa forme définitive qu'après le recuit sous vide qui permet la diffusion de Cu. La température de ce recuit (480° C) est suffisante pour chasser la plupart des gaz adsorbés (H_2O, ...).

b) Les mesures sont faites avec le tube sur pompe ou scellé. Lorsqu'on utilise le tube sur le bâti de pompage, on effectue les mesures après le refroidissement qui suit le recuit. Les gaz non condensés par le piège à air liquide, l'oxygène en particulier, peuvent se réadsorber. La stabilité de la caractéristique, pendant la première heure de mesure, montre que, s'il y a adsorption, l'équilibre correspondant à cette adsorption est déjà atteint, à la fin du refroidissement. Ceci est normal puisque, aux pressions utilisées (10^{-5}-10^{-6} Torr), l'adsorption doit être rapide.

c) Lorsqu'on utilise le tube scellé, on le ferme chaud à la température de 150° C environ. A cette température, certains gaz peuvent déjà être adsorbés par la couche. La pression dans le tube au moment du queusotage est de l'ordre de 10^{-5}-10^{-6} Torr. Elle est due principalement aux gaz qui désorbent du queusot chauffé. Une minute environ après le scellement, le tube étant à 100° C environ, on évapore un « getter » de baryum. Cette technique ne supprime pas l'adsorption mais améliore sensiblement la qualité du vide.

d) Dans les deux cas, le fait que le dépôt de CdS ne peut être effectué dans une enceinte fermée et parfaitement vidée au préalable ne permet pas d'obtenir une surface exempte d'atomes adsorbés. Le problème est donc de diminuer la densité de ces derniers et surtout de maintenir cette densité constante au cours des séries de mesure. Heureusement, ceci peut être réalisé avec une « pompe à ions ».

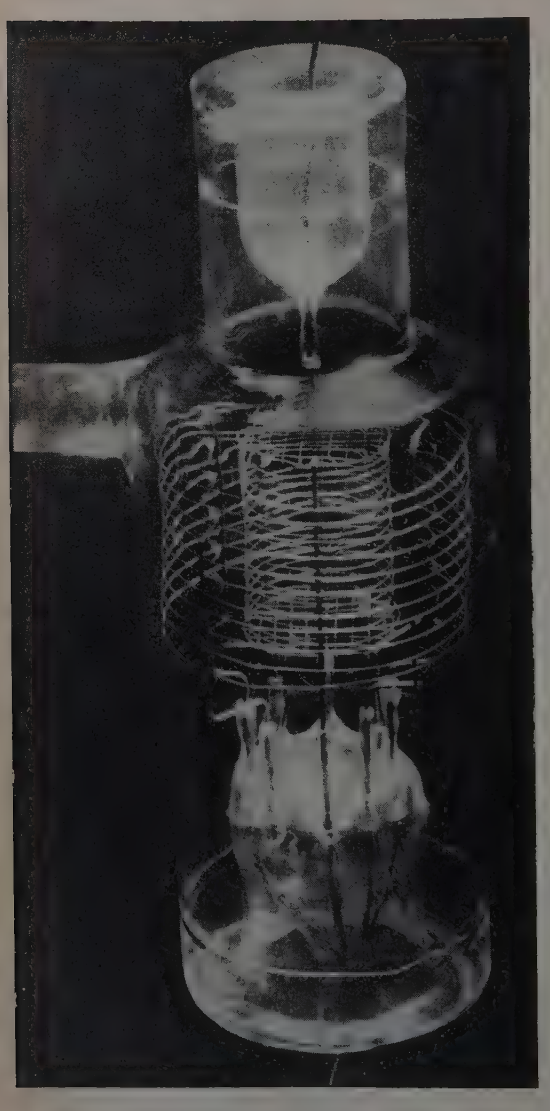


Fig. 14.

Emploi d'une jauge a ionisation spéciale. — La technique du vide a beaucoup progressé grâce à la construction par Bayard et Alpert, en 1950, de jauges à ionisation permettant la mesure des vides inférieurs à 10^{-8} Torr (2) (6). W. B. Nottingham (M. I. T.) a réalisé des jauges encore plus perfectionnées ; il m'en a obligeamment fourni le dessin et j'ai pu en faire construire quatre exemplaires au laboratoire (fig. 14) par MM. Œtgen et Guédu. Elles comprennent : un collecteur d'ions central A formé par un fil de tantale de 5/100 de mm, une grille interne G_1 ayant la forme d'une cage cylindrique et faite avec du fil de tantale

de 12/100 de mm, deux filaments de tungstène, une grille externe G_2 faite du même fil que G_1. Les tensions par rapport aux filaments sont les suivantes : $V_A = V_{G2} = -20$ V ; $V_{G1} = +100$ V. J'ai étalonné une de ces jauges par comparaison avec une autre jauge. La pression en Torr est donnée par la formule :

$$P = \frac{1}{35} \frac{i_+}{i_-}$$

où i_+ est le courant du collecteur et i_- le courant dans la grille G_1.

Ces jauges présentent des oscillations de Barkhausen que l'on supprime en plaçant entre le collecteur et la grille G_1 un condensateur à air extrêmement résistant d'une capacité de 300 cm environ.

Ces jauges permettent la mesure du vide et, de plus, elles fonctionnent comme une pompe. C'est ainsi que j'ai pu, en associant jauge et tube de CdS :

1° Mesurer la pression au moment du queusotage ($\sim 10^{-6}$ Torr).

2° Suivre, après la fermeture, l'amélioration du vide au cours du temps : j'ai obtenu, par exemple, un vide limite de 10^{-8} Torr en 12 heures.

3° Maintenir le vide limite pendant plusieurs semaines, en assurant le fonctionnement permanent de la jauge.

4° Déceler les facteurs qui déterminent le vide limite : mauvais dégazage du canon ou de la verrerie, etc..

5° Vérifier que, pour des densités de courant $\sim 10^{-9}$ A/cm², l'arrivée, sur la couche de CdS, d'électrons ayant une énergie inférieure à 4 eV ne produit aucun dégazage : apparemment ces électrons ne décomposent donc pas la couche.

6° Vérifier que le fait d'illuminer la couche ou d'arrêter l'illumination ne modifie pas la valeur du vide.

7° Mesurer dans de bonnes conditions la variation optique de DPC. En prenant des précautions suffisantes, on peut obtenir, pour l'ensemble tube-jauge, des pressions limites plus petites que 10^{-9} Torr.

Contrôle de l'optique électronique. — Sur la figure 15 sont tracées deux caractéristiques (V, i) obtenues pour des éclairements différents. Elles se déduisent l'une de l'autre par une translation parallèle à l'axe des tensions. La méthode fournit donc correctement la variation de DPC.

J'ai fait une étude systématique de l'optique électronique. En voici les résultats :

Réglage du canon. — Le courant plaque i_p qui traverse la couche de CdS est une fonction rapidement croissante de la tension anode V_A et une fonction décroissante de la tension Wenhelt V_W, dans les

intervalles explorés ($0 < V_A < 560$ V et $0 < V_W < 8$ V). J'ai opéré en général avec les valeurs $V_A = +280$ V, $V_W = +4$ V. Pour ces valeurs, le courant i_p et le courant Wenhelt représentent respectivement environ 10 p. 100 et 25 p. 100 du courant anode.

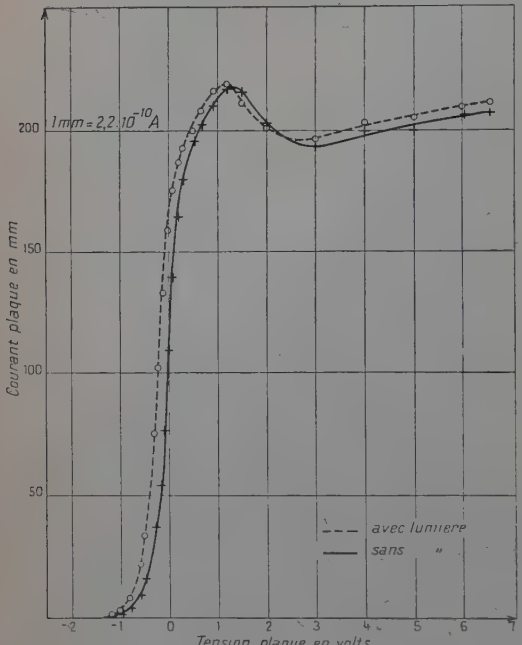


Fig. 15.
Variation optique de la DDP de contact à 20° C.

Le filament du canon est maintenu à une température relativement basse (1 600° à 2 000° K). Il émet une lumière rougeâtre dont une fraction illumine légèrement la partie centrale de la couche. On verra que cette lumière parasite nécessite l'emploi d'une technique particulière dans le cas des mesures en lumière bleue.

Réglage de la tension de focalisation V_F. — Cette tension joue un rôle essentiel car elle détermine la répartition des électrons sur la couche et leur inclinaison par rapport à la surface. Une mesure correcte suppose que les électrons frappent la couche perpendiculairement. Lorsque l'on fait varier V_F, les autres paramètres étant fixés, on constate que pour une certaine valeur, généralement comprise entre — 2 V et + 2 V, le courant plaque i_p passe par un maximum : celui-ci indique que les électrons sont orthogonaux. Si, ensuite, on fait varier la tension plaque V_p, pour décrire la caractéristique, on constate que les diverses valeurs de V_F qui fournissent les maxima de i_p sont très peu différentes les unes des autres (l'écart est de 1/2 V par exemple entre les valeurs extrêmes). Si l'on choisit une valeur moyenne, on est assuré d'obtenir un faisceau pratiquement perpendiculaire à la couche dans toute la partie ascendante de la caractéristique : autrement dit, il existe en pratique une valeur de V_F à laquelle correspond une caractéristique plus à gauche que toutes les autres.

TUBE DE CONTRÔLE A ELECTRODES SPÉCIALES. — Pour déterminer la répartition des électrons, j'ai construit un tube spécial. A la place de l'électrode d'or unique qui sert normalement de support à la couche, j'ai utilisé un système de trois électrodes concentriques (fig. 16*a*) et mesuré la répartition des courants entre celles-ci en fonction de V_d et V_F. Lorsque V_F est bien ajusté, les trois caractéristiques ont la même

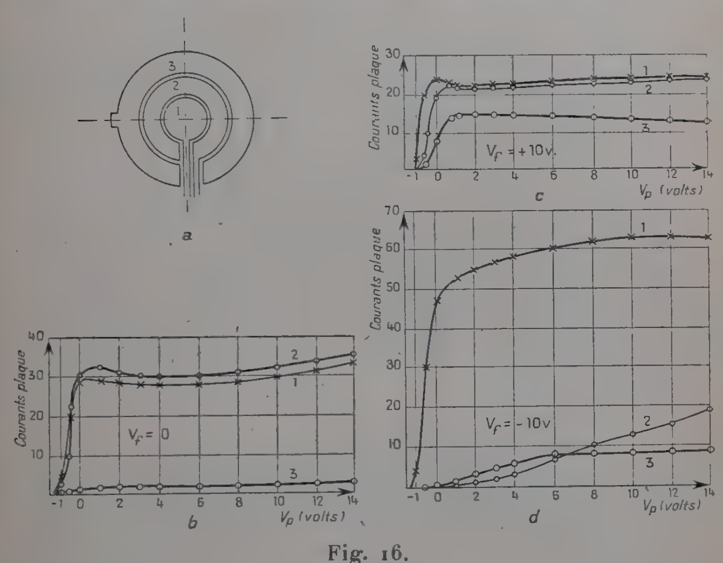


Fig. 16.

allure ; leurs parties ascendantes correspondent aux mêmes valeurs de la tension plaque V_p ; la densité des électrons décroît du centre au bord : elle est environ deux fois plus petite pour l'électrode intermédiaire n° 2 que pour l'électrode centrale n° 1 ; elle est beaucoup plus petite pour l'électrode externe n° 3 (fig. 16*b*). Une valeur plus positive de la tension de focalisation V_F élargit le faisceau (fig. 16*c*), tandis qu'une valeur plus négative concentre les électrons dans l'anode centrale (fig. 16*d*).

Troisième partie. — Mesures.

Les mesures ont été faites sur une série de 10 tubes qui forment un ensemble assez homogène. Cependant des améliorations ont été apportées d'un tube au suivant. Elles ont porté sur la qualité du vide et sur la disposition de la cellule qui sert à la mesure de la photoconductibilité. Il ressort de l'ensemble des mesures que l'on doit

considérer d'une part la stabilité de la caractéristique pendant la durée d'une mesure, d'autre part son éventuelle évolution lente au cours du temps.

Stabilité de la caractéristique. — L'émission du filament du canon étant maintenue constante, je dis que la caractéristique est stable si, ayant fixé la tension plaque à une certaine valeur V_p, le courant plaque prend immédiatement une valeur i_p et la conserve pendant un temps assez long, 10 minutes environ. Sous ce rapport, les tubes étudiés se classent en deux catégories bien différentes : 7 tubes pratiquement stables, 3 tubes nettement instables.

Le comportement des tubes instables est le suivant : lorsqu'on fixe la tension à une valeur V_{p_1} le courant évolue plus ou moins rapidement vers une valeur d'équilibre. Celle-ci est atteinte par valeurs croissantes ou décroissantes suivant que la tension V_{p_0} à laquelle la plaque était fixée précédemment est supérieure ou inférieure à la tension V_{p_1}. Il est très difficile d'agir sur un tube instable. Ni un nouveau recuit sous vide, ni un très bon vide ($P \leqslant 10^{-8}$ Torr), ni une illumination ne semblent modifier l'instabilité. Tout se passe comme s'il existait à la surface de ces couches des pièges à électrons très stables.

Evolution de la caractéristique au cours du temps. — Je me borne désormais au cas des tubes stables. Pour un tube scellé et bien vidé, on ne constate pratiquement pas d'évolution au cours du temps. Pour les tubes mesurés sur pompe, il arrive fréquemment que la caractéristique évolue, probablement par suite d'une contamination accidentelle qui peut avoir pour origine l'évaporation de vapeurs condensées à la partie supérieure du piège. L'évolution correspond à une augmentation du travail de sortie de la couche de CdS. On constate qu'un recuit permet de revenir approximativement à la caractéristique initiale. Ceci montre qu'il s'agit principalement d'une adsorption.

Relation entre ΔV_L et la variation optique de la conductibilité. — MESURE DE LA PHOTOCONDUCTIBILITÉ. — Le véritable paramètre est le nombre n d'électrons libres par centimètre cube au voisinage de la surface de la couche. Il suffit de connaître sa variation *relative* en fonction de l'éclairement. J'ai cherché à déterminer cette variation par des mesures de photoconductibilité. Les difficultés suivantes se présentent :

a) La couche qui a une surface d'environ 20 cm² ne présente pas nécessairement une photoconductibilité uniforme.

b) L'éclairement de la couche par l'optique extérieure est bien uniforme mais il se superpose au faible éclairement non uniforme dû au filament du canon.

c) Il n'y a un rapport simple entre n et la conductibilité σ que si la chute de potentiel, qui se produit aux contacts CdS — Au, représente une fraction constante de la différence de potentiel appliquée à la cellule. Or, on a vu au chapitre II que, pour de nombreuses cellules, les barrières CdS — Au représentaient des résistances relativement grandes et variables. Dans certains tubes heureusement la photoconductibilité est ohmique et permet de connaître de façon satisfaisante les variations de n.

Mesures en lumière rouge. — La lumière émise par le filament du canon est rougeâtre. Pour les longueurs d'onde qui lui correspondent,

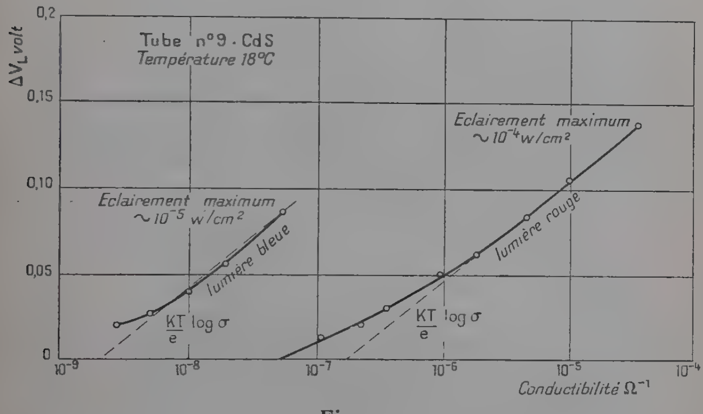


Fig. 17.

de même que pour celles de la lumière rouge extérieure, l'absorption optique est faible. La photoconductibilité est donc un effet de volume. La courbe de droite de la figure 17 montre, pour un tube, les variations de ΔV_L en fonction de celles de σ, à la température ordinaire. Lorsque σ est grand, on observe la variation attendue. Par contre aux faibles éclairements, ΔV_L varie moins rapidement que $kT/e \log_e \sigma$.

Les autres tubes stables donnent des courbes analogues. La variation est toujours trop petite aux faibles éclairements. Elle se rapproche de la variation attendue lorsque l'éclairement augmente et ne l'atteint parfois qu'aux environs de l'éclairement maximum.

Mesures en lumière bleue. — Pour cette lumière, le coefficient d'absorption optique est élevé ($K \sim 2{,}10^4$ mm^{-1}). La lumière est donc absorbée dans une zone épaisse d'environ 1 μ à la surface de la couche. La photoconductibilité est ainsi un effet de surface. D'autre part, les couches de CdS(Cu) sont beaucoup moins photoconductrices dans le bleu que dans le rouge et les mesures de σ seraient tout à fait faus-

sées par la lumière rougeâtre due à la cathode. Cette dernière lumière, étant peu absorbée, crée un effet de volume. Lorsque les deux lumières sont superposées, la densité des électrons en surface est due presque uniquement à la lumière bleue, au moins dès que celle-ci est assez intense. La variation ΔV_L de la DPC est donc due elle aussi presque uniquement à la lumière bleue. Ainsi en mesurant la conductibilité σ due à la lumière bleue seule (cathode éteinte), il est possible, pour cette lumière également, de relier correctement σ et ΔV_L. C'est ce qui est représenté sur la figure 17 (courbe de gauche). On voit qu'on obtient la variation attendue sauf aux très faibles éclairements, ce qui est normal car alors l'effet de la lumière du canon peut être prépondérant. On note également qu'aucune saturation n'apparaît aux forts éclairements.

Mesures a diverses températures. — La majorité des mesures ont été faites à 18° C. Quelques séries de mesures ont été effectuées à + 110° C, à la température de la neige carbonique (— 78° C) et à celle de l'air liquide. Elles ont donné des résultats du même ordre que ceux obtenus à la température ordinaire.

Quatrième partie. — Interprétation et conséquences.

Sens et grandeur de la variation optique du potentiel de contact. — Les mesures ont conduit aux résultats suivants :

a) La variation observée a toujours le sens prévu.

b) Aux forts éclairements, la grandeur de l'effet est celle prévue par la formule (40) et les figures 10*a* et 10*b* interprètent bien la variation.

c) Aux faibles éclairements en lumière rouge, l'effet est plus faible qu'il n'est prévu. Ceci reste à expliquer.

d) On n'observe pas de saturation aux forts éclairements en lumière bleue. On peut en conclure que : $\mu_p p \ll \mu_n n$. On retrouve ainsi le résultat obtenu au chapitre II à partir des mesures d'effet photovoltaïque.

Comparaison des modes d'action des lumières bleue et rouge aux forts éclairements. — Avec la lumière rouge *peu* absorbée, la photoconductibilité peut être uniforme dans tout le volume, si celui-ci est homogène, et alors les modifications des propriétés de surface (ΔV_L) traduisent presque exactement les modifications des propriétés de volume ($E_{fn} - E_f$).

Avec la lumière bleue, la photoconductibilité est un effet de surface et la variation optique de DPC correspond à la variation de surface de $E_{fn} - E_f$: on mesure alors l'effet Dember.

Ainsi la méthode employée dans ce travail est, dans son principe,

très différentes de celle que A. P. Snoek et C. J. Gorter (38) ont utilisée pour mesurer les effets produits par la lumière sur des surfaces de H_gI_2. Leur méthode, qui revenait à mesurer l'effet Dember, n'aurait pas convenu ici avec la lumière rouge.

Cas des faibles éclairements en lumière rouge. — J'ai négligé jusqu'ici l'influence de la lumière sur la barrière SC-vide. Je vais maintenant en tenir compte pour essayer d'expliquer l'écart aux faibles éclairements en lumière rouge. La charge d'espace près de la surface peut provenir soit de l'adsortion de gaz, soit de l'existence d'états de surface, soit de l'ensemble des deux. Je vais passer en revue les barrières qui en résultent.

RÔLE D'UNE COUCHE GAZEUSE ADSORBÉE. — CdS(Cu) étant un semiconducteur de type n peut adsorber des molécules électronégatives. Si la charge d'espace est due *uniquement* à cette adsorption, on peut calculer la barrière CdS — vide en adaptant au cas de CdS la théorie de P. Aigrain et C. Dugas (1) : des électrons du semiconducteur, *provenant des centres donneurs*, sont captés par les molécules électronégatives adsorbées à la surface et occupent alors des niveaux d'énergie E_{ads} situés à l'intérieur de la bande interdite ; il existe une densité maximum M_m d'atomes adsorbés par centimètre carré, cette densité correspondant à un minimum de l'énergie libre du système semiconducteur + atomes adsorbables.

Le calcul d'une barrière SC-vide est le même que celui d'une barrière SC — M. J'ai analysé au chapitre II la barrière CdS — Au à l'obscurité et en présence de lumière rouge. Je reprends ici les mêmes calculs, avec les mêmes restrictions et les mêmes notations.

Barrière SC-vide à l'obscurité. — Si la densité des atomes adsorbés est M, on peut, suivant Aigrain et Dugas, écrire pour la diminution d'énergie $\mathcal{E}$ du système, par centimètre carré de la surface :

$$\mathcal{E} = (\Delta E_0 - h)M - \int_0^D n_d(x)E(x)dx \qquad (41)$$

avec les notations : ΔE_0, diminution d'énergie par atome adsorbé, correspondant aux premiers atomes adsorbés ; n_d, densité des centres donneurs ionisés ; h et D, hauteur et largeur de la barrière.

La barrière à l'obscurité a un profil tel (cf. formule 13) que l'on peut dans l'équation (41) négliger $\int_0^D n_d(x)E(x)dx$ devant hM, d'où :

$$\mathcal{E} = \Delta E_0 M - hM. \qquad (42)$$

D'autre part, h est relié à M par l'équation :

$$\int_0^D n_d(x)dx = M. \qquad (43)$$

On peut expliciter (43) à l'aide de l'équation de Poisson :

$$\mathrm{M} = \int_0^{\mathrm{D}} \frac{\rho}{e}\, dx = \frac{\varkappa}{4\pi e^2} \int_0^{\mathrm{D}} \frac{d^2\mathrm{E}}{dx^2}\, dx$$

d'où :

$$\boxed{\mathrm{M} = \frac{\varkappa}{4\pi e^2} \left(\frac{d\mathrm{E}}{dx}\right)_{\mathrm{E}=h}} \tag{44}$$

Soit $\Delta\mathrm{E}_1 = \mathrm{E}_f - (\mathrm{E}_d)_0$. Deux cas sont à considérer : $h < \Delta\mathrm{E}_1$ ou $h > \Delta\mathrm{E}_1$.

1° $h < \Delta\mathrm{E}_1$. Dans ce cas, les donneurs sont peu ionisés dans toute la barrière et celle-ci est définie par l'équation (10). D'où :

$$\mathrm{M} = \left(\frac{\varkappa n_d k\mathrm{T}}{2\pi e^2}\right)^2 (\exp h/k\mathrm{T} + \exp - h/k\mathrm{T} - 2)^{\frac{1}{2}} \tag{45}$$

dès que l'on a : $h > 3k\mathrm{T}$, on peut écrire :

$$\mathrm{M} = \left(\frac{\varkappa n_d k\mathrm{T}}{2e\pi^2}\right)^{\frac{1}{2}} \exp h/2k\mathrm{T} \tag{46}$$

et par suite la hauteur h de la barrière a pour expression :

$$h = 2k\mathrm{T} \log_e \left[\left(\frac{2\pi e^2}{\varkappa n_d k\mathrm{T}}\right)^{\frac{1}{2}} \mathrm{M}\right] \tag{47}$$

et l'équation (42) s'écrit :

$$\mathcal{E} = \Delta\mathrm{E}_0\mathrm{M} - 2k\mathrm{TM} \log_e \left[\left(\frac{2\pi e^2}{\varkappa n_d k\mathrm{T}}\right)^{\frac{1}{2}} \mathrm{M}\right].$$

On obtient la densité maximum M_m d'atomes adsorbés en annulant $\frac{d\mathcal{E}}{d\mathrm{M}}$, soit :

$$\mathrm{M}_m = \left(\frac{\varkappa n_d k\mathrm{T}}{2\pi e^2}\right)^{\frac{1}{2}} \exp (\Delta\mathrm{E}_0/2k\mathrm{T} - 1) \tag{48}$$

en comparant (46) et (48), on obtient :

$$\boxed{h = \Delta\mathrm{E}_0 - 2k\mathrm{T}} \tag{49}$$

Mais $\Delta\mathrm{E}_0$ est lié au niveau de Fermi ; on peut supposer que l'on a :

$$\Delta\mathrm{E}_0 = (\mathrm{E}_f - \mathrm{E}_{\mathrm{ads}})_0. \tag{50}$$

Ceci conduit à :

$$M_m = \left(\frac{\varkappa N_d kT}{2\pi e^2}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{E_d - E_{ads}}{2kT} - 1\right) \tag{51}$$

avec $E_d - E_{ads} < 2kT$; en particulier on peut avoir $E_d - E_{ads} < 0$.

Je reprends les données : $T = 300°$ K ; $N_d = 10^{18}$ cm^{-3} ; $n_d = 10^{13}$ cm^{-3} ; on trouve alors :

$$\Delta E_1 = 0{,}3 \text{ eV} \qquad \text{et} \qquad \Delta E_0 < 0{,}35 \text{ eV}$$

si $\Delta E_0 = 0{,}2$ eV, $M_m = 3{,}3 . 10^{10}$ cm^{-2}, $h = 0{,}15$ eV ;

et si $\Delta E_0 = 0{,}3$ eV, $M_m = 2{,}45 . 10^{11}$ cm^{-2}, $h = 0{,}25$ eV.

2° $h > \Delta E_1$. Le calcul est simple lorsqu'on a : $h - \Delta E_1 > 3kT$, car alors la charge d'espace ne provient, en pratique, que de la partie de la barrière située au-dessus de E_f. Cette partie a un profil parabolique défini par :

$$E - \Delta E_1 = \frac{2\pi e^2 N_d x^2}{\varkappa}$$

et l'on trouve :

$$M = \left(\frac{\varkappa N_d}{2\pi e^2}\right)^{\frac{1}{2}} (h - \Delta E_1)^{\frac{1}{2}}. \tag{47 bis}$$

L'équation (41) se réduit ici à :

$$\mathcal{E} = (\Delta E_0 - h)M + N_d \int_{\Delta E_1}^{h} E(x)dx \tag{42 bis}$$

en explicitant et en dérivant par rapport à M, on trouve :

$$M_m = \left(\frac{\varkappa N_d}{4\pi e^2}\right)^{\frac{1}{2}} (\Delta E_0 - \Delta E_1)^{\frac{1}{2}} \tag{48 bis}$$

et :

$$h = \frac{\Delta E_0 + \Delta E_1}{2} \tag{49 bis}$$

j'utilise les données précédentes : $N_d = 10^{18}$ cm^{-3}, $\Delta E_1 = 0{,}3$ eV. Avec $\Delta E_0 = 0{,}6$ eV : $M_m = 1{,}3 . 10^{12}$ cm^{-2} ; $h = 0{,}45$ eV.

Barrière SC-vide éclairée en lumière rouge. — Pour calculer la densité des atomes adsorbés sur la surface de CdS éclairé, j'utilise

une approximation assez grossière : j'admets que lorsqu'un semi-conducteur typiquement $n (\mu_p p \ll \mu_n n)$ est éclairé, on peut lui attribuer comme potentiel chimique le niveau de quasi-Fermi E_{fn} pour tout ce qui concerne les échanges électroniques entre le corps éclairé et l'extérieur. Il y a lieu alors de remplacer ΔE_0 par $\Delta E'_0$ défini ainsi :

$$\Delta E'_0 = (E_{fn} - E_{ads})_0 = \Delta E_0 + E_{fn} - E_f.$$

Je me place d'autre part dans le cas où l'intensité de l'illumination est suffisamment intense pour que $n_d = N_t$. Les calculs sont alors semblables aux précédents ; il y a seulement lieu de remplacer ΔE_1 par $\Delta E'_1 = kT \log_e N_d/N_t$. J'obtiens :

$$\boxed{M'_m = \left(\frac{\varkappa N_d}{4\pi e^2}\right)^{\frac{1}{2}} (\Delta E'_0 - \Delta E'_1)^{\frac{1}{2}}} \qquad (48\ ter)$$

$$\boxed{h' = \frac{\Delta E_0 + \Delta E_1}{2}} \qquad (49\ ter)$$

et la variation optique Δh de la hauteur de la barrière a pour expression :

1° $$h < \Delta E_1, \quad \Delta h = \frac{E_{fn} - E_f}{2} - \frac{\Delta E_0}{2} + \frac{\Delta E'_1}{2} + 2kT. \qquad (52)$$

2° $$h > \Delta E_1, \quad \Delta h = \frac{E_{fn} - E_f}{2} - \frac{\Delta E_1 - \Delta E'_1}{2}. \qquad (52\ bis)$$

Je reprends les valeurs :

$$E_{fn} - E_f = 0{,}36 \text{ eV} ; \quad N_t = 10^{16} \text{ cm}^{-3} ; \quad \text{d'où} \quad \Delta E'_1 = 0{,}12 \text{ eV}.$$

avec $\Delta E_0 = 0{,}30$ eV : $M'_m = 1{,}75 . 10^{12}$ cm^{-2} ; $\Delta h = 0{,}14$ eV

avec $\Delta E_0 = 0{,}60$ eV : $M'_m = 2{,}17 . 10^{12}$ cm^{-2} ; $\Delta h = 0{,}09$ eV.

Conséquences. — Ce modèle présente donc les deux propriétés caractéristiques suivantes :

1° *Le nombre des atomes adsorbés augmente lorsqu'on éclaire la couche.*

2° Si on utilise deux éclairements forts, on trouve, en combinant les formules (40) et (52) ou (52 *bis*) :

$$e\Delta V_L = kT/2 \log_e \sigma_1/\sigma_2. \qquad (53)$$

Ces deux conséquences sont en contradiction avec l'expérience.

D'une part, on trouve qu'aux forts éclairements, la formule (40) est satisfaite. D'autre part, on n'observe pas de dégazage lorsqu'on cesse l'illumination. Or, la surface de la couche est de 20 cm². Le nombre d'atomes qui devraient désorber est de l'ordre de 10^{13}. Par ailleurs, un vide de 10^{-3} Torr, le système tube-jauge, qui a un volume de 1 000 cm³, contient 3.10^{11} molécules. On voit donc qu'on devrait constater une augmentation de pression lorsqu'on cesse l'illumination. J'en conclus que ce type de barrière ne s'applique pas au cas de CdS. Cela ne veut pas dire qu'il n'y a pas absorption ; il peut y avoir des molécules adsorbées avec d'autres types de liaison (Van der Waals, etc.).

Remarque. — On peut se demander si l'invariance de la pression lorsqu'on éclaire la couche ou lorsqu'on cesse de l'éclairer n'est pas due au fait que la densité des molécules adsorbées est inférieure à M_m. On verra plus loin qu'une barrière due à un *nombre fixe* d'atomes électronégatifs adsorbés conduit également à des résultats en désaccord avec l'expérience.

Rôle des états de surface. — 1° Tamm (réf. 26, p. 57) et plus tard Bardeen ont supposé l'existence, à la surface de séparation SC-vide, de niveaux énergétiques discrets différents de ceux qui existent à l'intérieur du semiconducteur. La théorie de Bardeen a été utilisée par Gibson (cf. réf. 25, p. 41) qui a proposé une explication de la photoconductibilité des couches de PbS. Cependant cette théorie ne s'applique pas aux couches de CdS : elle conduirait, en effet, à une variation optique de la DPC supérieure à la valeur prévue par la formule (40) et non inférieure comme on la trouve expérimentalement.

2° D'autre part, Brattain et Bardeen (10) ont étudié la variation optique de DPC du germanium et ont obtenu les deux résultats suivants :

a) L'effet peut être beaucoup plus grand que celui auquel on s'attend d'après la variation de conductibilité.

b) Pour un spécimen de Ge de type donné, *n* par exemple, l'effet peut être positif ou négatif suivant la structure de la barrière SC-vide et cette barrière dépend elle-même de la nature des gaz adsorbés.

Ces auteurs retrouvent les variations observées en supposant l'existence simultanée d'atomes adsorbés et d'états de surface.

Modèle rendant compte de l'écart aux faibles éclairements. — Les expériences sur le germanium sont intéressantes car elles montrent que la variation optique de DPC peut changer de sens suivant les conditions expérimentales. Cependant l'explication proposée ne peut être étendue au cas de CdS(Cu). On doit donc construire un autre modèle pour ce corps. On constate alors qu'il n'est pas nécessaire de faire intervenir des états de surface. *Il suffit d'admettre la*

présence d'un petit nombre d'atomes étrangers sur la surface. Soit N_s la densité de ces atomes. Ceux-ci ont ou bien capté ou bien cédé un électron : la hauteur de la barrière est positive dans le premier cas, négative dans le deuxième. Comme la charge d'espace contenue dans la barrière est constante et égale à N_s par centimètre carré de surface, on peut vérifier, avec le schéma énergétique utilisé, que la lumière diminue à la fois l'épaisseur et la valeur absolue de la hauteur de la barrière. On voit alors que l'on peut expliquer l'écart aux faibles éclairements en lumière rouge, en admettant que les atomes liés en surface sont électropositifs et que la barrière a une hauteur négative. Je vais développer ce modèle.

Barrière SC-vide à l'obscurité. — Le fait que CdS(Cu) possède des trappes permet d'envisager la formation d'une barrière négative CdS-vide due au remplissage de celles-ci. Une telle barrière est tout à fait semblable à la barrière $l - o$ discutée au chapitre II. Je pose encore $E_t - E_f = \Delta E_2$. Soit $-h$ la hauteur de la barrière ($h > 0$). Deux cas se présentent :

1° $h < \Delta E_2$. On a, dans toute la barrière : $n_t \ll N_t$. Les calculs sont alors semblables à ceux de la page 40 et on obtient :

$$h = 2kT \log_e \left[\left(\frac{2\pi e^2}{\varkappa n_t kT}\right)^{\frac{1}{2}} N_s\right]. \tag{54}$$

2° $h > \Delta E_2$. Dans ce cas, près de la surface, les trappes sont entièrement remplies. Si l'on a : $h - \Delta E_2 > 3kT$, on peut reprendre les calculs de la page 41 et on obtient :

$$h = \Delta E_2 + \frac{2\pi e^2}{\varkappa N_t} N_s^2 \tag{55}$$

Tableau III

$N_t = 10^{16}$ cm^{-3}, $n_t = 10^{13}$ cm^{-3}.

N_s en cm^{-2}	10^{10}	$3\ 10^{10}$	10^{11}	10^{12}	3.10^{12}	4.10^{12}
h en eV .	0,093	0,15	$0,18 < h < 0,27$	$0,21 < h < 0,39$	0,45	0,66
h' en eV .	0	0	3.10^{-4}	0,03	0,27	0,48

soit, à nouveau : $N_t = 10^{16}$ cm^{-3}, $n_t = n_d = 10^{13}$ cm^{-3} ; d'où $\Delta E_2 = kT \log_e N_t/n_t = 0,18$ eV. Le tableau III donne les valeurs de h en fonction de N_s.

Barrière SC-vide éclairée en lumière rouge. — Les calculs ne sont simples que dans le cas où l'éclairement est suffisant pour que toutes les trappes soient remplies, à l'intérieur du semi-conducteur. On a alors une barrière parabolique dont la hauteur h' est indépendante de l'éclairement et donnée par la formule :

$$h' = \frac{2\pi e^2}{\varkappa N_t} N_s^2. \tag{56}$$

Le tableau III donne les valeurs de h'. On constate que :

1° h' est pratiquement nul lorsque $N_s < 10^{12}$ cm^{-2} ;

2° La différence $h' - h = \Delta h$ reste constante et égale à ΔE_2 dès que l'on a : $N_s > 10^{12}$ cm^{-2}. Cette différence est déjà importante pour des densités faibles telles que : $N_s \sim 10^{10}$ cm^{-2}.

Les calculs sont difficiles pour les éclairements intermédiaires : on peut cependant vérifier que h' varie de façon monotone avec l'éclairement.

Conséquences. — Ce modèle rend compte des observations :

1° Pour les éclairements assez intenses pour que toutes les trappes soient remplies, la hauteur de la barrière ne dépend pas de l'éclairement. On a donc, pour la variation totale de DPC entre deux forts éclairements :

$$e\Delta V_L = \Delta E_{fn}$$

ce qui n'est autre que la formule (40).

2° Aux faibles éclairements, on a :

$$e\Delta V_L = \Delta E_{fn} + \Delta h \tag{57}$$

comme Δh est de signe opposé à ΔE_{fn}, $e\Delta V_L$ augmente moins vite que ne l'indique la formule (40). On retrouve ainsi les deux caractéristiques essentielles de la courbe de droite de la figure 19.

La méthode d'optique électronique utilisée ne permet pas la mesure du potentiel de contact de la couche à l'obscurité, à cause de la faible lueur due au filament du canon : il n'est donc pas possible de comparer les valeurs $h' - h$ expérimentales et calculées. A ce point de vue, il serait souhaitable de disposer d'une méthode complémentaire de mesure de ΔV_L ; la méthode de Kelvin pourrait convenir.

Le modèle que je viens de développer a d'autres conséquences :

1° CdS(Cu) étant un semi-conducteur de type n, la barrière négative ne présente pas de résistance au passage des électrons. La photoconductibilité des couches microcristallines doit donc être semblable à celles des monocristaux, ce qui est confirmé par l'expérience.

2° La barrière étant négative, le travail d'extraction est diminué de h. Expérimentalement (fig. 15, 16), on constate que le travail de sortie est inférieur de plus de 1,2 eV à celui du filament de tungstène

qui sert de métal de référence et qui est propre puisqu'il est chauffé. Si l'on admet : $W_W \sim 4,6$ eV (cf. réf. 24, p. 57) et si on tient compte de la température du filament ($\sim 1800°$ K) on est amené à admettre comme valeur approchée du travail de sortie : $W_{Cds} \sim 3,6$ eV. Cette valeur relativement faible s'accorde bien avec l'existence d'une barrière négative.

La variation optique du potentiel de contact et le fonctionnement des tubes de télévision. — Le présent travail a permis de comprendre certains aspects du fonctionnement des tubes de prise de vue utilisant des couches semiconductrices. En particulier, il a mis en évidence un fait important resté inaperçu : la réponse d'un tube de télévision est due non seulement à la variation de conductibilité de la couche lorsqu'on l'éclaire, mais aussi à la variation simultanée du potentiel de contact.

Par suite, il existe une façon optimum d'éclairer un tube de prise de vue. Il faut considérer le signe de ΔV_L. Si ΔV_L est positif, on doit éclairer la couche par sa face tournée vers le vide : cela doit être le cas pour CdS(Cu). Si ΔV_L est négatif, la variation de DPC a un effet contraire à la variation de conductibilité et la moins mauvaise solution consiste à éclairer la couche du côté de l'électrode semitransparente.

Possibilité d'un nouvel effet. — On a vu, dans la première partie de ce chapitre que, pour un semiconducteur éclairé, il y a indépendance des variations optiques de la DPC et du travail de sortie.

Pour un semiconducteur de type p, on trouve, en tenant compte de la variation optique Δh de la barrière CdS-vide :

$$\Delta E_L = E_f - E_{fp} + \Delta h \tag{58}$$

et

$$\Delta W_L = E_f - E_{fn} + \Delta h \tag{59}$$

par suite : $\Delta E_L - \Delta W_L = E_{fn} - E_{fp} > 0.$

Je suppose maintenant que l'une des faces libres du semiconducteur (SC) de type p est située en regard d'une surface métallique M_1 à laquelle elle est reliée électriquement par une chaîne de conducteurs comprenant le métal M_2 qui sert de base à SC (fig. 10c).

On constate alors que le semiconducteur éclairé *ne peut être en équilibre simultanément avec le métal M_1 et le métal M_2*. En effet, comme on a : $\mu_n n \ll \mu_p p$, l'équilibre de SC avec M_2 correspondrait à la relation :

$$(E_{fp})_{SC} = (E_f)_{M_1}$$

tandis que son équilibre avec M_1 correspondrait à :

$$(E_{fn})_{SC} = (E_f)_{M_1}.$$

Donc, en l'absence de tension extérieure appliquée, il doit s'établir un courant. On peut ainsi prédire un effet nouveau qu'on pourrait appeler *l'effet photothermoélectrique*. Cet effet serait comparable aux effets suivants : émission thermique en l'absence de tension, effet photovoltaïque, effet photoémissif en l'absence de tension.

Les longueurs d'ondes efficaces seraient celles qui créent la photoconductibilité. On voit ainsi *qu'on pourrait provoquer l'émission électronique d'un corps en l'éclairant avec une lumière dont la longueur d'onde est supérieure à la longueur d'onde limite de l'effet photoémissif* telle que celle-ci a été définie par A. Einstein (16).

Pour vérifier l'existence de cet effet, il faudrait disposer d'un semiconducteur très photosensible de type p, dont les longueurs d'onde limites de la photoconductibilité (λ_c) et la photoémission (λ_e) soient différentes et dont le travail de sortie $E'_s - E_{fn}$ soit relativement petit pour que le courant soit mesurable. Ainsi pour avoir $i_{max} \sim 10^{-10}$ A/cm², à $T = 300°$ K, il faut $E'_s - E_{fn} \sim 0{,}99$ eV. Je n'ai pas encore réussi à identifier un corps possédant simultanément ces trois propriétés. L'antimoine-césium $SbCs_3$ est bien un semiconducteur de type p (29) à travail d'extraction relativement faible, mais il semble que les longueurs d'onde limite λ_c et λ_e sont pratiquement confondues.

Emission électronique d'un corps éclairé. — L'effet qui vient d'être prédit serait relatif à un semiconducteur de type p. Pour un semiconducteur de type n, on ne s'attend à aucun effet, car alors $\Delta E_L = \Delta W_L$.

La situation est différente si on applique une tension extérieure V_{ext}. Je suppose pour simplifier $eV_{ext} \gg E_{fn} - E_{fp}$. On a, dans ce cas, l'émission électronique, sous tension, du corps éclairé et la valeur de cette émission à saturation est donnée par la formule (39), que le corps soit de type n ou p ou intrinsèque.

En particulier dans le cas de CdS, on déduit de la formule (39) que l'on peut avec la lumière multiplier l'émission électronique par un facteur de l'ordre de 10^6. Ce résultat est à rapprocher de l'expérience suivante de L. Apker et E. Taft (4); ceux-ci ont mesuré l'émission de champ d'un cristal de CdS en forme d'aiguille et ont constaté que, si on illumine la pointe de l'aiguille, le courant passe de 10^{-8} A à 10^{-5} A, la tension utilisée étant de l'ordre de 10 kV. Ils présentent deux explications : diminution de la chute de tension dans le spécimen par suite de la variation de résistivité, modification des surfaces équipotentielles. Je pense que la variation optique du travail d'extraction est suffisante pour expliquer l'augmentation de l'émission par le facteur 1 000 observé.

Conclusion. — Les résultats obtenus dans ce chapitre sont les suivants.

Propriétés de CdS(Cu). — *a*) La méthode des potentiels de contact indique dans quelle mesure il existe un lien entre les propriétés de volume et les propriétés de surface de ce corps :

1° A la différence de ce qui se passe pour le germanium, ce lien est assez étroit car la majeure partie de la variation optique ΔV_L de DPC est due à la variation du niveau de quasi-Fermi E_{fn}. Comme la lumière déplace fortement ce niveau, on obtient avec CdS une variation ΔV_L très importante, qui peut atteindre 0,25 eV.

2° Cependant, aux faibles éclairements, l'action de la lumière sur la barrière CdS-vide intervient également. Les résultats peuvent s'interpréter en supposant la présence sur la surface de CdS d'un petit nombre d'atomes étrangers électropositifs (10^{10} à 10^{12} cm^{-2}). La barrière qui en résulte est formée grâce à des électrons trappés. Cette barrière présente une épaisseur et une hauteur indépendante de l'éclairement dès que celui-ci est assez intense pour que toutes les trappes soient remplies ; dans ce domaine d'éclairement, les variations des propriétés de surface traduisent alors exactement les variations des propriétés de volume, ce résultat est caractéristique de la structure électronique de CdS : il est directement lié aux trappes.

b) Aux forts éclairements en lumière bleue, on n'observe pas de saturation de ΔV_L. Ceci confirme un résultat obtenu au chapitre II : les trous sont peu mobiles et/ou ont une durée de vie très brève ($\mu_p p \ll \mu_n n$).

c) L'emploi d'une jauge à ionisation spéciale, avec laquelle j'ai pu obtenir et mesurer un vide de l'ordre de 10^{-8} 10^{-9} Torr dans un tube contenant une couche de CdS, a permis de constater :

1° Qu'aux densités de courant utilisées ($\sim 10^{-9}$ A/cm^2) il n'y a, apparemment, pas décomposition de la couche de CdS(Cu) par des électrons lents d'énergie égale à 3 ou 4 eV, alors que l'énergie d'activation de CdS est seulement de 2,4 eV environ.

2° Qu'une illumination ne modifie pas la quantité des gaz adsorbés sur la surface, ce qui donne des renseignements sur le mode d'absorption.

Propriétés générales. — *a*) La méthode d'optique électronique que j'ai utilisée peut être employée utilement pour la mesure de potentiel de contact de couches semiconductrices *résistantes*.

b) Les variations optiques de potentiel de contact interviennent dans le fonctionnement des tubes de télévision utilisant des couches semiconductrices.

c) Les niveaux de quasi-Fermi permettent de résoudre simplement les problèmes d'équilibre entre un semiconducteur et un métal. En outre leur utilisation m'a conduit à envisager la possibilité d'un effet nouveau qui devrait apparaître avec les corps de type *p*, ce qui indiquerait qu'il n'y a pas une symétrie parfaite entre les semiconducteurs de type *n* et *p*.

CHAPITRE IV

Photoconductibilité du sulfure de cadmium.

Rappel des propriétés luminescentes. — *a*) En étudiant la luminescence, M. Schön (30) a montré que, pour les électrons libres, la section de capture des donneurs (activateurs) est très petite ($S_{dn} \sim 10^{-21}$ cm²), beaucoup plus petite que la section de capture des trappes. Les électrons libres sont donc plus sollicités par les trappes que par les donneurs. Par suite lorsque la densité des trappes dépasse celle des donneurs, la luminescence disparaît.

b) Dans le cas de ZnS et CdS préparés avec plusieurs activateurs, Schön (31) et Klasens (22) ont montré que, à température ordinaire, on doit tenir compte des transitions thermiques entre la bande fondamentale et les niveaux dus aux activateurs.

Remarques sur la structure énergétique de CdS. — 1° Pour CdS activé *uniquement* avec Cu, on peut, je pense, se contenter du schéma énergétique simplifié de Schön (30). Celui-ci comprend (fig. 18*a*) des donneurs dus à l'introduction de Cu et des trappes à électrons. Les niveaux donneurs, d'énergie E_d sont situés près du sommet de la bande fondamentale d'énergie E_v. On a (23) : $E_d - E_v \sim 0{,}7$ eV. Les trappes sont situées à un niveau énergétique unique E_t dans la moitié supérieure de la bande interdite : $0{,}6 \text{ eV} < E_c - E_t < 1{,}2$ eV.

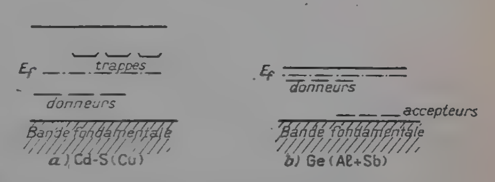


Fig. 18 — Comparaison des structures énergétiques de CdS(Cu) et Ge(Al + Sb).

2° Il est intéressant de comparer ce schéma avec celui du germanium doppé simultanément avec Al et Sb (fig. 18*b*). On voit que les positions relatives des donneurs et accepteurs sont permutées. De plus dans Ge(Al + Sb), le niveau de Fermi se trouve en général près d'une des bandes permises tandis que dans CdS(Cu) il est situé vers le milieu de la bande interdite.

3° On a vu que les trous ne participent pas à la photoconductibilité ($\mu_p p \ll \mu_n n$) ; il semble que les trous sont beaucoup moins mobiles que les électrons. En effet Kröger, Vink et Van den Boomgaard (23) ont montré que l'incorporation à CdS de substances qui abaissent profondément le niveau de Fermi conduisait à un matériel qui, à

l'obscurité, devient extrêmement résistant mais reste de type n, tandis que des expériences similaires faisaient passer PbS du type n au type p.

4° Cependant on s'attendrait plutôt à une mobilité relativement grande des trous car la bande fondamentale de CdS est due aux ions S^{--} qui sont gros et se recouvrent. On peut lever cette contradiction en admettant que la bande fondamentale se décompose en deux bandes et que l'une de ces bandes est étroite ce qui revient à augmenter très fortement le nombre des niveaux énergétiques situés à son sommet et entraîne une faible mobilité. Si cette hypothèse était confirmée, la structure de la bande fondamentale de CdS représenterait un cas limite que l'on pourrait opposer à la structure de la bande de conduction de InSb (12).

5° On peut avec la figure 18a préciser les transitions optiques :

a) Pour les échantillons de CdS(Cu) contenant une forte proportion de cuivre ($N_d \geqslant 10^{18}$ cm^{-3}) que j'ai utilisés dans ce travail, *la transition optique principale de la photoconductibilité est la transition « donneurs → bande de conduction »*. Cependant si la densité N_t des trappes n'est pas trop faible ($N_t \sim N_d/10$) et si l'on a $E_c - E_t > E_d - E_v$, il est possible que, au voisinage de la longueur d'onde limite de la photoconductibilité, un pourcentage important des photons effectue la transition « bande fondamentale → trappes » : en effet cette transition doit être favorisée s'il y a une grande densité des niveaux énergétiques au sommet de la bande fondamentale. Ainsi l'action d'une lumière créant la photoconductibilité peut être complexe. Ceci est à rapprocher de l'action des lumières de grande longueur d'onde qui, lorsqu'on les superpose à des lumières de courte longueur d'onde, provoquent une stimulation temporaire de la photoconductibilité suivie d'une extinction. Il semble qu'on puisse attribuer la stimulation à la transition « trappes → bande de conduction » et l'extinction à la transition « bande fondamentale → donneurs ».

Malgré la simplicité de ce schéma, le calcul général de la photoconductibilité de CdS(Cu) est très compliqué. Je vais donc me limiter à des cas particuliers (46, 47) en m'attachant chaque fois à faire ressortir les mécanismes.

Interprétation de la variation anormale de la photoconductibilité de CdS en fonction de l'éclairement. — J'ai mesuré avec F. Prégermain (48) la variation de la conductibilité σ de couches de CdS(Cu) en fonction de l'éclairement E et observé que, pour certaines couches, la variation relative de σ est, dans un intervalle étendu, plus grande que celle de E($d\sigma/\sigma > d$E/E). Des observations semblables ont été faites par Veith (41), Smith (36), Kallmann et Kramer (21). Cette anomalie s'explique bien avec le schéma de la figure 18a à

condition de tenir compte des transitions thermiques « bande fondamentale → donneurs ».

Notations

A_{vd}, probabilité par seconde pour qu'un donneur ionisé reçoive un électron par excitation thermique,

A_{tc}, probabilité par seconde pour qu'un électron trappé soit libéré par excitation thermique,

b et c, probabilités respectives de capture par seconde d'un électron libre par une trappe vide et par un donneur ionisé,

e et g, probabilités respectives de capture par seconde d'un trou libre par une trappe occupée et par un donneur,

f, nombre d'excitations optiques par centimètre cube et par seconde.

A) Je calcule d'abord le cas suivant : la couche est éclairée en lumière rouge et l'action de la lumière se réduit pratiquement à la transition « donneur → bande fondamentale ». Je suppose de plus : $p \ll n \ll n_d \ll N_d$. La conductibilité est proportionnelle à n. En régime permanent les densités n, p, n_d et n_t sont déterminées par le système suivant d'équations :

$$\text{S}\left\{\begin{array}{lr} n_d = n_t & (61) \\ f - cnn_t + A_{tc}n_t - bn(N_t - n_t) = 0 & (62) \\ -epn_t - A_{tc}n_t + bn(N_t - n_t) = 0 & (63) \\ -epn_t + A_{vd}n_t - gpN_d = 0 & (64) \end{array}\right.$$

La solution de S conduit pour n à une équation du 3e degré. Le cas le plus intéressant est celui où les trappes sont suffisamment profondes pour que l'on puisse négliger les transitions thermiques « trappes → bande de conduction ». On peut alors diviser les valeurs de f en trois domaines notés I, II et III dans l'ordre des flux croissants. Dans I et III la variation de n est pratiquement linéaire :

$$\text{I,} \quad n \simeq f/bN_t \quad (65) \qquad \text{III,} \quad n \simeq f/cN_t. \quad (66)$$

Il est important d'avoir l'ordre de grandeur de f dans II. On montre que les valeurs suivantes de f appartiennent à II :

$$f_1 = \frac{eA_{vd}N_t^2}{eN_t + gN_d} \leqslant A_{vd}N_t \quad (67); \qquad f_2 = 2A_{vd}N_t. \quad (68)$$

La densité n_t des électrons trappés est une fonction monotone de f. Dans I, les trappes sont pratiquement vides ; dans III elles sont entièrement remplies ($n_t = N_t$).

Il est intéressant de constater que le régime permanent est obtenu par des mécanismes tout à fait différents dans les domaines I et III. Dans I, deux niveaux quelconques ne sont pas en équilibre et le régime permanent est obtenu par une *circulation* des électrons, un cycle complet comprenant 4 transitions (fig. 19*a*). Les transitions thermiques « bande fondamentale → donneurs » jouent un rôle important puisqu'elles ferment le cycle. Dans III, au contraire, la circulation joue un rôle négligeable car la densité des transitions thermiques, qui est égale à $A_{vd}N_t$, devient beaucoup plus petite que la densité f des transitions optiques. Il y a alors, pratiquement,

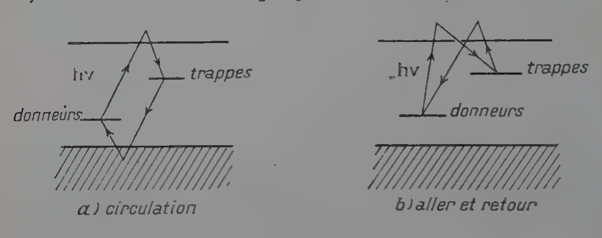


Fig. 19. — Mécanisme assurant l'équilibre de CdS(Cu) éclairé en lumière rouge.

équilibre, d'une part entre les donneurs et la bande de conduction, d'autre part entre cette bande et les trappes. On peut appeler ce mécanisme : *l'aller et retour* (fig. 19*b*).

Comme $c \ll b$, la sensibilité à la lumière est beaucoup plus grande dans le domaine III que dans le domaine I. Par suite, dans le domaine II, la conductibilité σ augmente plus rapidement que l'éclairement ($d\sigma/\sigma > dE/E$). D'autre part, les formules (67) et (68) montrent que II correspond à des flux lumineux d'autant plus grands que A_{vd} est plus grand c'est-à-dire que la température est plus élevée. C'est en accord avec les observations de Veith (41) qui a montré qu'à 200° K, la relation $\sigma = f(E)$ est linéaire dans le domaine des flux usuels.

Je reprends les valeurs $N_d = 10^{18}$ cm^{-3}, $N_t = 10^{16}$ cm^{-3}. Soient $b \sim 10^{-9}$ cm^{-3}, sec^{-1}, $c \sim 10^{-14}$ cm^{-3}, sec^{-1} (32). Les valeurs des probabilités de capture e et g ne sont pas connues. Heureusement ces valeurs ne sont pas trop critiques. Je suppose : $e = 10^{-10}$ cm^{-3} sec^{-1}, $g = 10^{-10}$ cm^{-3}. sec^{-1}. Soit $E_d - E_v = 0{,}7$ eV. Je suppose que la densité équivalente des niveaux de la bande fondamentale est assez grande : $N_v \sim 10^{20}$ cm^{-3}.

A_{vd} est défini par :

$$A_{vd} = gN_v \exp -(E_d - E_v)/kT$$

à 300° K, $A_{vd} = 2.10^{-2}$ sec^{-1} ; à 200° K, $A_{vd} = 2{,}5.10^{-8}$ sec^{-1}.

J'obtiens alors :

dans I $n \simeq 10^{-7} f$; dans III $n \simeq 10^{-2} f$;

à 300° K, $f_1 = 2{,}10^{12}$ cm^{-3}, sec^{-1}; $f_2 = 4{,}10^{14}$ cm^{-3}, sec^{-1}.

Ces valeurs f_1 et f_2 correspondent bien aux flux pour lesquels on observe, pour certaines cellules, la relation non linéaire entre l'éclairement et le courant (48). On voit aussi que A_{vd} est réduit par un facteur de l'ordre de 10^6 quand on passe de 300° à 200° K : on comprend ainsi que, à 200° K, les observations correspondent seulement au domaine III (41).

B) Ces résultats sont peu modifiés si l'on doit tenir compte des transitions thermiques « trappes → bande de conduction ». Il existe toujours trois domaines. Dans I, la relation éclairement-courant n'est plus linéaire. Dans III, les trappes ne sont plus entièrement remplies.

On peut dire que la transition « trappes → bande fondamentale » se fait à contre-courant de la circulation qui caractérise le domaine I du cas A, et par suite le mécanisme de l'aller et retour est atteint plus rapidement que dans ce cas.

C) Avec la lumière bleue, les mécanismes sont différents. On peut conserver les équations (61) (62) et (63) du système S, mais (64) doit être remplacé par :

$$f - epn_t + A_{vd}n_t - gpN_d = 0. \qquad (64\ bis)$$

Je suppose encore A_{tc} négligeable ; le régime permanent s'obtient alors quel que soit l'éclairement par une circulation mais, cependant, celle-ci est affectée par les transitions thermiques « bande fondamentale → donneurs ».

D) Quand on considère les cas A et C, on observe que les relations « éclairement-courant » ne sont pas les mêmes suivant que la lumière ionise les donneurs ($\lambda > 5\,100$ Å) ou provoque des transitions de bande à bande ($\lambda < 5{,}100$ Å). Mais, à l'intérieur de ces domaines, la relation éclairement-courant ne devrait pas dépendre de λ : autrement dit, une lumière orange et une lumière rouge devraient conduire à des variations identiques. Or, on observe de petits écarts. On peut en rendre compte en supposant, que le mode d'action de la lumière est complexe : certains photons effectuent la transition « donneurs → bande de conduction », les autres effectuant la transition « bande fondamentale → trappes ».

On observe alors que les photons se partagent différemment suivant le taux de remplissage des trappes. En particulier, dans le régime permanent obtenu avec la lumière rouge, la transition « bande fondamentale → trappes » devient négligeable lorsque l'éclairement est suffisant pour que toutes les trappes soient remplies. Le coefficient d'absorption diminue donc quand l'éclairement augmente.

Les calculs sont alors différents suivant que les valeurs de ce coefficient d'absorption sont plus grandes ou plus petites que l'inverse de l'épaisseur de la couche. Un cas où les calculs ne sont pas trop compliqués est le suivant : la couche est suffisamment épaisse pour absorber une grande partie de la lumière et suffisamment mince pour que la diffusion uniformise à peu près les densités électroniques (exemple : une couche de 2.10^{-4} cm éclairée en lumière rouge). Pour $\lambda > 5\,100$ Å, en régime permanent, le système peut s'écrire, en négligeant A_{tc} :

$$S' \left\{ \begin{array}{lr} n_d = n_t & (61') \\ f' + f'' n_t/N_t - cnn_t - bn(N_t - n_t) = 0 & (62') \\ f'' - f'' n_t/N_t - epn_t + bn(N_t - n_t) = 0 & (63') \\ f'' - f'' n_t/N_t - epn_t + A_{vd} n_t - gpN_d = 0 & (64') \end{array} \right.$$

avec :

$$f = f' + f''.$$

S' se résout comme S. On obtient toujours trois domaines. Dans III, on retrouve le résultat du cas A :

$$n \simeq \frac{f' + f''}{cN_t}.$$

Dans I, on obtient maintenant une densité plus faible :

$$n \simeq \frac{f'}{bN_t}.$$

Le domaine II correspond toujours à des valeurs de f d'autant plus grandes que A_{vd} est plus grand.

Au point de vue des mécanismes, la transition optique « bande fondamentale → trappes » est à contre-courant de la circulation générale. Si les transitions thermiques « trappes → bande de conduction » ne sont pas négligeables, il peut même s'établir une circulation en sens inverse et la relation $\sigma = f(E)$ peut alors être très différente des relations que j'ai étudiées.

On voit ainsi que le fait de considérer un mode d'action complexe de la lumière et de tenir compte des transitions thermiques conduit à une série variée de mécanismes. Le régime permanent correspond, en général, à la superposition d'un mécanisme d'aller et retour et d'une circulation, cette dernière ayant lieu dans un sens ou dans le sens opposé.

Régime transitoire. — En illuminant à 20° C des couches de CdS(Cu), j'ai observé, avec F. Prégermain, que les courbes représentant la croissance temporelle du courant montrent fréquemment u

point d'inflexion au début de l'illumination (48). Frierichs et Siegert (17) ont trouvé un comportement semblable en irradiant un cristal de CdS par des rayons γ à 84° K. Ceci s'interprète bien avec le modèle simple développé au cas A du paragraphe précédent. Pour éviter d'allonger cette publication, je renvoie à une note publiée aux *Comptes Rendus* (47). Cette note montre que la présence des trappes conduit à une courbe de croissance du courant du genre hyperbolique. On trouve dans l'*Astronomie générale* de A. Danjon (13) des tables permettant le calcul de cette courbe dans des cas plus étendus que ne le permettent les *Tables of Probability Functions* (39), que j'avais utilisées alors.

Conclusion. — En précisant le modèle simple utilisé pour expliquer la luminescence de CdS(Cu), j'ai pu rendre compte des propriétés suivantes :

A) En régime permanent, la conductibilité augmente, dans un certain domaine, plus rapidement que l'éclairement parce que la transition thermique « bande fondamentale → donneurs » joue un rôle important. Lorsqu'on éclaire en lumière rouge. le calcul indique que le mécanisme de la photoconductibilité varie de façon continue en fonction de l'éclairement, entre deux types extrêmes que j'appelle la circulation et l'aller et retour.

B) En régime transitoire, les trappes interviennent de façon prépondérante par suite de leur forte section de capture. Elles conduisent à une courbe de croissance du courant photoélectrique de type hyperbolique.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Au cours de ce travail, j'ai étudié, d'une part la photoconductibilité de CdS(Cu), d'autre part les caractéristiques des diverses barrières que ce corps peut former. Un modèle simple, comprenant seulement des donneurs et des trappes, rend compte de toutes les propriétés observées. Voici les principaux points mis en évidence :

a) Les trappes jouent un rôle essentiel. En régime permanent, elles diminuent la valeur de la conductibilité aux faibles éclairements et en régime transitoire, elles ralentissent la croissance du courant photoélectrique.

b) Les barrières peuvent être constituées de deux façons, soit par l'ionisation des donneurs, comme c'est le cas pour la barrière CdS-Au, soit par l'ionisation des trappes comme on le constate pour la barrière interne $l — o$.

c) Toutes les barrières ont des structures voisines : elles comprennent en général une zone faiblement ionisée du type de Dadydov et

une zone à ionisation constante du type de Schottky. J'ai calculé leur profil à l'équilibre.

d) La lumière agit fortement sur la barrière CdS — Au. Ceci m'a permis de mettre en évidence l'effet de redressement photo-électrique. Réciproquement, cet effet m'a permis d'atteindre les caractéristiques de la barrière à l'obscurité (hauteur $\sim 0,2$ eV — épaisseur $\sim 10^{-4}$ cm).

e) Il existe, à la limite des zones éclairée et obscure d'une couche de CdS(Cu), une barrière interne *l* — *o* relativement large ($\sim 10^{-4}$ cm). Sa hauteur est égale à $E_{fn} - E_f$. J'ai cherché à mesurer cette hauteur par la méthode de la variation optique du potentiel de contact. Les mesures ont montré que cette variation est importante ($\Delta V_L \sim 0,2$ V) et qu'elle est bien due en majeure partie à la variation du niveau de quasi-Fermi E_{fn}. Aux faibles éclairements, cependant, il y a lieu de tenir compte également de la variation par la lumière de la barrière CdS-vide. J'ai été conduit à supposer que cette barrière résulte de la présence sur la surface d'une faible densité d'atomes électropositifs.

f) Les niveaux de quasi-Fermi sont des variables très utiles pour traiter les problèmes de raccordement entre deux corps solides dont l'un n'est pas en équilibre thermique. Leur utilisation a permis d'envisager des effets nouveaux.

g) Les mesures effectuées au cours de ce travail ont exigé la mise au point minutieuse d'un dispositif expérimental dont une partie est originale. En particulier, pour la mesure des potentiels de contact, j'ai étudié complètement un système d'optique électronique utilisant un faisceau large d'électrons lents et j'ai employé une jauge à ionisation (jauge Nottingham) permettant d'obtenir et de mesurer un vide très élevé ($P \leqslant 10^{-8}$ Torr). Cet ensemble peut servir pour une étude sûre des propriétés de surface d'un semiconducteur très résistant.

h) Cette étude, enfin, a permis de préciser le fonctionnement des tubes de prises de vues utilisant une couche semiconductrice de CdS(Cu).

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. Aigrain et C. Dugas. — *Zeit. f. Electrochemie*, 1952, **56**, 363.
(2) D. Alpert. — *Journ. Appl. Phys.*, 1953, **24**, 860.
(3) Amirhanoff. — *Acad. Sc. URSS. J. Phys. theor. exp.*, 1944, **17**, 6.
(4) L. Apker et E. Taft. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 1037.
(5) B. Bartels et M. Munsch. — *Le Vide*, nº 44, 1953, 1320.
(6) R. Bayard et D. Alpert. — *Rev. Sci. Inst.*, 1950, **21**, 571.
(7) G. Benzer. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 1267.
(8) K. W. Boer. — *Ann. Physik.*, 1952, **10**, 20.
(9) R. Bourion. — *Journ. Phys. et Radium*, 1951, **12**, 930.
(10) W. Brattain et J. Bardeen. — *Bell. Syst. Techn. Journ.*, 1953, **32**, 1.

(11) I. Broser et R. Warminsky. — *Z. Naturforsch*, 1950, **5a**, 62.
(12) E. Burstein. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 632.
(13) A. Danjon. — *Astronomie Générale*. Sennac, Paris, 1952.
(14) J. D'Ans et E. Lax. — *Taschenbuch für chemiker und Physiker*. Springer, Berlin, 1943.
(15) B. Davydov. — *Journ. of Phys. USSR*, 1941, **4**, 335.
(16) A. Einstein. — *Ann. d. Physik.*, 1905, **17**, 132.
(17) R. Frerichs et A. Siegert. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1875.
(18) R. Frerichs. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 594.
(19) R. Frerichs. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1869.
(20) H. Kallmann et R. Warminsky. — *Ann. Physik*, 1948, **4**, 69.
(21) H. Kallmann et B. Kramer. — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 91.
(22) H. A. Klasens. — *Nature*, 1946, n° 4009, 306.
(23) F. A. Kröger, H. J. Vink et Van den Boomgaard. — *Zeit. Phys. Chem.*, 1954, **203**, 1.
(24) E. W. J. Mitchell et J. W. Mitchell. — *Proc. Roy. Soc. A.*, 1951, **210**, 70.
(25) T. S. Moss. — *Photoconductivity in the elements*. Butterworths, Londres, 1952.
(26) N. F. Mott et R. W. Gurney. — *Electronic Processes in Ionic Crystals*. Clarendon Press, Oxford, 1940.
(27) A. Rose. — *R. C. A. Review*, 1951, **12**, 362.
(28) A. Rose. — *L'Onde Electrique*, 1954, n° 329-330, 645.
(29) T. Sakata. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1953, **8**, 272.
(30) M. Schön. — *Zeit. f. Naturf.*, 1951, **6a**, 251.
(31) M. Schön. — *Zeit. f. Phys.*, 1942, **119**, 463.
(32) M. Schön. — *Tech. Wiss. Abhandl. Osram. Ges.*, 1953, **6**, 49.
(33) W. Schottky. — *Zeit. f. Phys.*, 1942, **118**, 539.
(34) W. Shockley. — *Electrons and Holes in Semiconductors*. Van Nostrand, New-York, 1950, 308.
(35) J. N. Shive. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 575.
(36) R. W. Smith. — *R. C. A. Review*, 1951, **12**, 350.
(37) R. W. Smith et A. Rose. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 857.
(38) A. P. Snoek et C. J. Gorter. — *Physica*, 1946, **11**, 427.
(39) *Tables of Probability Functions*. New-York, 1942.
(40) Torrey et Whitmer. — *Crystal Rectifiers*. Mac Graw Hill. New-York, 1948.
(41) W. Veith. — *Comptes rendus*, 1950, **230**, 947.
(42) W. Veith. — *Le Vide*, 1950, n° 30, 887.
(43) W. Veith et G. Wlérick. — *Comptes rendus*, 1951, **233**, 1097.
(44) G. Wlérick. — *Comptes rendus*, 1951, **232**, 2199.
(45) G. Wlérick. — *Journ. Phys. et Radium*, 1954, **15**, 667.
(46) G. Wlérick. — *Comptes rendus*, 1954, **238**, 2514.
(47) G. Wlérick. — *Comptes rendus*, 1954, **239**, 257.
(48) G. Wlérick et F. Prégermain. — *Journ. Phys. et Radium*, 1954, **15**, 757. On trouve dans cet article une bibliographie récente.

UNE NOUVELLE DÉTERMINATION DE L'ACTIVITÉ SPÉCIFIQUE DU RADIUM [1]

Par Wilfrid SEBAOUN

SOMMAIRE. — On expose dans ce travail une nouvelle méthode de mesure du nombre de rayons α émis par seconde par 1 g de radium.

On décrit une technique de préparation de sources de radium constituées par un film mince et uniforme de Cl_2Ra déposé sur un support de platine, scellées par un écran de mica transparent aux rayons α.

On décrit ensuite un dispositif de mesure absolue du rayonnement α de ces sources. Ce dispositif comprend un collimateur à vide de très faible géométrie, un détecteur par scintillations, et des circuits électroniques pour l'amplification, l'analyse du spectre d'amplitude et la numération des impulsions. Les conditions de mesure avec cet appareil sont étudiées à l'aide des rayons α émis par des sources de polonium.

L'activité α des sources est mesurée lorsque l'équilibre radioactif entre le radium et ses dérivés à évolution rapide est réalisé. Les sources ont été préparées à partir d'une solution de Cl_2Ra dont on a extrait les dérivés RaD + E + F, ce qui permet de calculer la croissance du polonium et de tenir compte de son activité.

La quantité de Ra-élément contenu dans une source est déterminée par comparaison de son rayonnement γ avec celui d'un étalon secondaire de radium. On décrit le dispositif expérimental utilisé pour cette mesure. Ce dispositif comprend une chambre d'ionisation utilisant le rayonnement γ du RaC filtré par 1 cm de plomb et 8 mm d'aluminium, associée à un montage électrométrique de grande sensibilité. On montre que les corrections qu'il faut faire pour tenir compte de la différence de structure entre les sources étudiées et l'étalon de radium sont faibles et aisément calculables.

On a obtenu pour l'activité spécifique du radium la valeur $Z = 3{,}62 \cdot 10^{10}$ rayons α/sec/gramme, à la précision de 0,7 p. 100, compte non tenu de l'erreur sur la valeur de l'étalon de radium employé. A cette valeur de Z correspondent la constante de désintégration $\lambda = 0{,}429 \cdot 10^{-3}$ an^{-1}, et la période T = 1 617 ans.

INTRODUCTION

Depuis la découverte du radium en 1898, de très nombreux travaux ont été consacrés à la détermination de son activité spécifique, c'est-à-dire du nombre Z de rayons α émis par seconde par 1 g de radium-

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques, soutenue le 16 mai 1955.

élément, relié à la constante de désintégration λ et à la période T par les relations :

$$\lambda = \frac{ZA}{\mathcal{N}} \qquad T = \frac{\operatorname{Log} 2}{\lambda}$$

où A est le poids atomique du radium et $\mathcal{N}$ le nombre d'Avogadro.

Cependant les résultats obtenus sont peu concordants. La mesure précise de Z présente en effet de nombreuses difficultés. Ainsi la numération directe du nombre de rayons α émis par une quantité donnée de radium est compliquée par le rayonnement des dérivés, et la période, correspondant à une variation d'activité de $0,42 . 10^{-3}$ par an, est trop longue pour qu'on puisse la mesurer par l'observation de la décroissance.

Nous rappellerons d'abord sommairement les principales méthodes utilisées dans les travaux antérieurs sur la mesure de Z et les résultats obtenus.

1) Mesure de la charge transportée par les rayons émis par seconde par 1 g de radium. Soit Q cette charge, *e* la charge élémentaire. On a :

$$Z = \frac{Q}{2e}.$$

Nous indiquons ci-dessous les valeurs de Z calculées à partir des valeurs de Q données par les auteurs et en prenant pour *e* la valeur actuellement admise :

$$4,804 . 10^{-10} \text{ u.e.s.}$$

Auteurs	Réf.	Année de publication	Q	Z
E. Rutherford et H. Geiger	[38], [36]	1908	33,2 u. e. s.	$3,45 . 10^{10}$
J. Danysz et W. Duane	[11]	1912	30,26 u. e. s.	$3,15 \ 10^{10}$
H. Jedrzejowski	[25]	1928	33,43 u. e. s.	$3,48 . 10^{10}$
H. J. J. Braddick et H. P. Cave	[4]	1928	35,09 u. e. s.	$3,65 . 10^{10}$

2) Mesure de la vitesse d'accumulation du radium dans une solution d'ionium extrait d'une quantité déterminée d'un minerai dont on connaît la teneur en radium à l'équilibre. Cette méthode donne la constante de désintégration λ. Nous indiquons ci-dessous les valeurs de Z correspondant aux constantes λ données par différents auteurs, et calculées en prenant $A = 226,05$ et $\mathcal{N} = 6,023 . 10^{23}$.

Auteurs	Réf.	Année de publication	λ	Z
B. B. Boltwood . . .	[1]	1908	$1,10 \ 10^{11}$ sec^{-1}	$2,94 \ 10^{10}$
B Keetman	[27]	1909	$1,21.10^{11}$ sec^{-1}	$3,22 \ 10^{10}$
St. Meyer et E. Schweidler	[33]	1913	$1,26.10^{11}$ sec^{-1}	$3,36.10^{10}$
E. Gleditsch	[15]	1916	$(1,19\text{-}1,33).10^{11}$	$(3,17\text{-}3,54).10^{10}$
R. W. Lawson et St. Meyer	[30]	1916	$1 \ 26.10^{11}$	$3,36.10^{10}$
E. Gleditsch	[16]	1919	$(1,30\text{-}1,33).10^{11}$	$(3 \ 46\text{-}3,54) \ 10^{10}$
E. Gleditsch et E. Foyn.	[17]	1932	$1,30.10^{11}$	$3.46.10^{10}$
E. Gleditsch et E. Foyn.	[18]	1935	$1 \ 30 \ 10^{11}$	$3,46.10^{10}$

3) Mesure du volume d'hélium dégagé par 1 g de radium. Nous avons recalculé les valeurs de Z indiquées ci-dessous à l'aide des données suivantes : volume d'hélium dégagé par seconde par 1 g de radium, mesuré par les auteurs, nombre d'Avogadro $\mathcal{N} = 6,023.10^{23}$ et volume moléculaire $v = 2,241.10^4$ cm^3.

Auteurs	Réf.	Année de publication	x	Z
J. Dewar	[12]	1910	$(1,34\text{-}1,44).10^{-9}$ cm^3	$(3,60\text{-}3,87).10^{10}$
B. B. Boltwood et Rutherford. . .	[2], [36]	1911	$1,30.10^{-9}$ cm^3	$3,49.10^{10}$
P. Gunther . . .	[21]	1939	$1,36.10^{-9}$ cm^3	$3,65.10^{10}$

4) Mesure calorimétrique de l'énergie dégagée par le radium [22] ou par ses dérivés [32], [42]. Les résultats indiqués ci-dessous ont été recalculés par P. Kohman, D. P. Ames et J. Sedlet [28], à l'aide des données expérimentales des auteurs et des valeurs actuellement admises pour les énergies de désintégration.

Auteurs	Réf.	Année de publication	Z
V. F. Hess	[22]	1912	$3,75.10^{10}$
S. W. Watson et M. C. Henderson.	[42]	1928	$3,63.10^{10}$
L. Meitner et W. Orthman.	[32]	1930	$3,68.10^{10}$

5) Numération directe des rayons α du radium ou de ses dérivés, à l'aide d'un compteur proportionnel (23), [37], par la méthode des scintillations [13], à l'aide d'un compteur Geiger [14], avec une chambre d'ionisation à impulsions de faible géométrie [41] ou utilisant les rayons α émis dans l'angle 2π [28].

Auteurs	Réf.	Année de publication	Z
E. RUTHERFORD et H. GEIGER.	[37], [36]	1908	$3,57.10^{10}$
V. F. HESS et R. W. LAWSON.	[23]	1918	$3,72\ 10^{10}$
H. GEIGER et A. WERNER.	[13]	1924	$3,40.10^{10}$
H. GEIGER et A. WERNER.	[14]	1924	$3,48.10^{10}$
F. A. B. WARD, C. E. WYNN-WILLIAMS et H. M. CAVE.	[41]	1929	$3,66.10^{10}$
P. KOHMAN, D. P. AMES et J. SEDLET	[28]	1949	$3,61.10^{10}$

6) Mesure du courant d'ionisation I produit dans l'air par les rayons α émis dans l'angle 2π par 1 curie de RaC'. On a $Z = \frac{2I}{K.e}$, où *e* désigne la charge élémentaire et K le nombre de paires d'ions produites dans l'air par un rayon α du RaC'. La valeur la plus précise de I, mesurée par I. Curie et F. Joliot, est $1,944.10^6$ u.e.s. [7]. L'ionisation produite par une particule étant proportionnelle à son énergie, on peut déduire K du nombre de paires d'ions produits dans l'air par un rayon α du Po : $1,53.10^5$ [19]. On trouve $K = 2,22.10^5$, ce qui donne $Z = 3,65.10^{10}$.

En examinant l'ensemble de ces résultats, on voit que la dispersion des valeurs de Z proposées est considérable. Il faut remarquer qu'elle n'est pas compatible avec les estimations d'erreur qu'on trouve dans les publications, même lorsqu'on groupe les valeurs obtenues par une méthode donnée. Il était donc utile d'effectuer une nouvelle détermination de Z, par une méthode qui n'a pas encore été employée est susceptible d'une bonne précision.

En voici le principe :

Les sources sont des préparations de radium en équilibre avec le radon et le dépôt actif à évolution rapide. Leur rayonnement α absolu est mesuré à l'aide d'un dispositif à scintillations de très faible géométrie. Le pouvoir séparateur de ce dispositif est suffisant pour permettre la mesure séparée de l'intensité du groupe α du RaC', mais on obtient une meilleure précision en mesurant le rayonnement α du Ra + dérivés. La quantité de Ra-élément contenu dans les sources est mesurée par comparaison de leur rayonnement γ pénétrant avec celui d'une ampoule étalon contenant un poids connu de radium, à l'aide d'une grande chambre d'ionisation spécialement construite pour ce travail.

Toutes les déterminations antérieures de Z par une méthode directe,

à l'exception de celle de Kohman, Ames et Sedlet, consistaient à mesurer l'activité α d'une source de radon ou de dépôt actif, dont l'équivalent en radium était déterminé par comparaison de son rayonnement γ avec celui d'un étalon de radium. Seuls Kohman et ses collaborateurs avaient jusqu'à présent mesuré l'activité d'une source de radium, préparée par évaporation sur un disque de platine d'une quantité pesée d'une solution de Cl_2Ra (le poids de Cl_2Ra déposé par source variait de 0,1 à 0,5 μg). La solution était obtenue à partir d'une quantité de Cl_2Ra également déterminée par pesée. Les sources, dont l'évaporation était conduite de manière à éliminer tout le radon et presque tout le dépôt actif, étaient placées dans une chambre d'ionisation où circulait un courant d'argon et on observait l'évolution de leur activité α durant les premières heures suivant la préparation. La comparaison des courbes d'évolution expérimentales avec un réseau de courbes théoriques, calculées pour différentes valeurs des coefficients de perte du radon par diffusion ou par recul, donnait l'activité α du Ra.

On peut remarquer que la méthode de Kohman et de ses collaborateurs présente un trait commun avec les méthodes utilisant des sources de dépôt actif : une expérience faite avec une source donnée ne peut pas être recommencée. Au contraire, la méthode décrite dans le présent mémoire présente l'avantage d'utiliser des sources stables dans le temps, et par conséquent de permettre des mesures aisément reproductibles, ce qui est un facteur important de précision. D'autre part, la faible géométrie du dispositif de numération des rayons α permet d'utiliser des sources relativement intenses, comparables avec une grande précision, par des mesures de rayonnement, aux étalons internationaux de radium.

CHAPITRE PREMIER

Préparation des sources.

Purification d'une solution de Cl_2Ra. — Nous avons utilisé du Cl_2Ra très pur, de même origine que celui qui a servi à Mme Curie pour la préparation de l'étalon international de radium, en 1911. Ce sel était conservé au laboratoire Curie dans une ampoule scellée qui n'a été ouverte qu'en 1951. La désintégration du radium donne naissance à une famille radio-active schématisée ci-dessous :

$$\mathrm{Ra} \xrightarrow[1590\,a]{\alpha} \mathrm{Rn} \xrightarrow[3{,}8\,j]{\alpha} \mathrm{RaA} \begin{cases} \xrightarrow{\alpha} \mathrm{RaB} \xrightarrow[26{,}8\,m]{\beta} \\ \xrightarrow{\beta\,(4.10^{-4})} \mathrm{At} \xrightarrow{\alpha} \end{cases} (3\,m) \; \mathrm{RaC} \begin{cases} \xrightarrow{\beta} \mathrm{RaC'} \xrightarrow[10^{-4}\,s]{\alpha} \\ \xrightarrow{\alpha\,(4.10^{-4})} \mathrm{RaC''} \xrightarrow{\beta} \end{cases} (20\,m) \; \mathrm{RaD}$$

$$\mathrm{RaD} \xrightarrow[22\,a]{\beta} \mathrm{RaE} \xrightarrow[5\,j]{\beta} \mathrm{Po} \xrightarrow[140\,j]{\alpha} \mathrm{Pb}.$$

Dans une source étanche, l'équilibre avec les dérivés à évolution rapide est réalisée en un peu plus d'un mois. A ce moment, les quatre groupes de rayons α émis par les corps Ra, Rn, RaA + At, RaC + C′ ont des intensités égales. Pour calculer commodément la fraction du rayonnement α de la source attribuable au Po (Cf. chap. IV), il est indispensable d'éliminer initialement les dérivés à évolution lente RaD + E et Po. La méthode mise au point par C. Ferradini et G. Boussières [3] permet d'effectuer cette séparation d'une manière simple et avec un très bon rendement.

Principe. — La dithizone, de formule $S = C(NH - NH - C_6H_5)_2$, forme avec les cations de Pb, Bi, Po des complexes solubles dans le chloroforme, stables dans un intervalle de pH variant avec chaque élément. Cette propriété permet l'extraction sélective du RaD, du RaE et du Po d'une solution aqueuse de pH convenable, le radium restant dans la phase aqueuse.

Mode opératoire. — Nous avons traité 3,2 millicuries de Cl_2Ra mis au préalable en solution dans environ 7,5 cm³ d'eau distillée. La solution est versée dans une ampoule à décanter et amenée à pH 9 par addition de quelques gouttes d'une solution diluée de NH_4OH. On l'agite énergiquement pendant quelques minutes avec un volume égal d'une solution de dithizone dans le chloroforme (0,1 g/litre environ). On laisse reposer jusqu'à séparation complète des deux phases, puis on recueille la phase aqueuse contenant le radium. A pH voisin de 9, le rendement de l'extraction est pratiquement 1 pour le Pb, environ 0,7 pour le Bi et 0,5 pour le Po. Pour être certain d'éliminer toute trace de RaD on effectue quatre extractions successives. Après ce traitement il reste théoriquement environ $8 \cdot 10^{-3}$ du RaE et $6 \cdot 10^{-2}$ du Po initialement présents dans la solution.

La solution est ensuite amenée à pH 2 par addition de ClH dilué et l'on procède à l'extraction par la solution chloroformique de dithizone du RaE et du Po restant. A pH voisin de 2, le rendement de l'extraction, pour le Bi et le Po, est de l'ordre de 0,95. A la précision des expériences, la présence dans la source de 10^{-4} de la quantité de Po correspondant à l'équilibre avec le Ra serait sans influence sur les mesures. Deux extractions successives suffiraient donc pour achever la purification. On en fait quatre pour plus de sécurité.

La solution de Cl_2Ra purifiée est concentrée par évaporation et conservée dans une petite fiole munie d'un trait repère à 1 cm³. Nous avons vérifié, d'après l'intensité des sources préparées avec cette solution, que sa teneur en Ra était sensiblement de 3 millicuries. Le rendement en Ra de la purification est donc excellent.

Préparation d'un film uniforme et adhérent de Cl_2Ra sur un support de platine. — Les sources sont constituées par un film de Cl_2Ra déposé sur un disque de platine et recouvert d'une lamelle de mica transparente aux rayons α, destinée à empêcher le dégagement du radon. Ces sources doivent avoir des caractéristiques vérifiant des conditions assez strictes.

1) Pour déterminer la valeur d'une préparation de radium par des mesures de rayonnement, on dispose des étalons primaires de radium préparés par Mme P. Curie et par Hönigschmidt, contenant une quantité de Cl_2Ra pesée avec une grande précision, et des étalons secondaires des laboratoires de radio-activité, comparés aux étalons primaires par les rayons γ du RaC. L'étalon préparé par Mme P. Curie en 1911 contenait à l'origine 16,74 mg de Ra-élément et celui préparé par Hönigschmidt en 1934 contenait à l'origine 16,92 mg de Ra-élément. La méthode de mesure de la teneur d'une source en Ra par son rayonnement γ est susceptible d'une précision d'autant meilleure que son intensité est d'un ordre de grandeur différant moins de l'intensité des étalons primaires. Cela conduit à préparer des sources d'intensité relativement élevée.

2) La diffusion du rayonnement α par la matière de la source doit être négligeable, sinon l'émission n'est plus isotrope et l'angle solide effectif de l'appareil ne correspond plus à l'angle solide géométrique. Il faut donc que le film de Cl_2Ra possède une faible masse superficielle et soit bien uniforme.

3) Pour la même raison il est souhaitable que le couvre-source de mica soit aussi mince que possible. Mais lorsque, pour les mesures du rayonnement α, la source est placée dans le vide, ce couvre-source est soumis à la pression de la mince couche d'air emprisonnée entre lui et le support de platine. Pour un diamètre donné de la source, ce fait impose une épaisseur minimum de la feuille de mica.

Les sources préparées en tenant compte de ces diverses conditions et en particulier des résultats de l'étude exposée au chapitre III sur l'effet de diffusion des rayons α par le mica, ont les caractéristiques suivantes :

— Le Cl_2Ra est réparti sur un cerle de 12 mm de diamètre. L'intensité des sources retenues pour les mesures définitives varie de 0,152 à 0,193 millicuries, ce qui correspond à une masse superficielle moyenne du film variant de 0,13 à 0,17 mg/cm².

— Le couvre-source de mica a une épaisseur variant de 1,26 mg/cm² à 1,48 mg/cm².

La préparation d'un film uniforme de Cl_2Ra exige une technique assez délicate. Nous avons suivi la méthode décrite par D. L. Hufford et B. F. Scott [24]. Pour nous familiariser avec cette méthode nous avons effectué de nombreux essais de préparation de sources fictives, en

remplaçant la solution de Cl_2Ra par une solution de Cl_2Ba de même concentration.

Mode opératoire. — Le support de source est un disque de platine de 25,4 mm de diamètre et 0,1 mm d'épaisseur, parfaitement plan et poli. La propreté du support a une importance primordiale. Il est soumis à une ébullition prolongée dans NO_3H concentré, puis rincé à l'eau distillée et à l'acétone pure, et enfin porté au rouge sombre pendant quelques minutes avec un Bunsen. On trace sur ce support, avec la pointe d'un pinceau effilé, un trait très fin de vernis suivant une circonférence de 12 mm de diamètre, bien centrée. Ainsi préparé, le support est fixé sur une plaquette d'aluminium posée sur un plateau horizontal en carton d'amiante.

A l'aide d'une petite pipette calibrée, on dépose à l'intérieur du trait de vernis 50 à 70 mm^3 de solution de Cl_2Ra et on ajoute une goutte de tétraéthylène-glycol. On homogénéise soigneusement avec la pointe d'une fine baguette de verre. La quantité de TEG n'est pas critique : les essais avec du Cl_2Ba ont donné les mêmes résultats pour un volume de TEG variant de 10 à 20 mm^3.

On évapore à l'aide d'une lampe à infra-rouge à réflecteur de 250 W placée à 30 cm au-dessus du plateau. Le rôle du trait de vernis est d'empêcher que le TEG ne se répande sur tout le support à mesure que l'eau s'évapore. L'évaporation doit être effectuée lentement, avec précautions, pour éviter la formation de bulles et la projection d'activité en dehors de la zone limitée par le trait de vernis. Lorsque l'eau est complètement évaporée, on abaisse progressivement la lampe jusqu'à 20 cm du plateau. Sous l'action de la chaleur, le TEG subit une polycondensation partielle et il se forme un précipité très divisé de Cl_2Ra. On poursuit l'irradiation jusqu'à ce que la préparation soit sèche. On élimine enfin toute trace de matière organique en portant le disque de platine au rouge blanc avec un Mecker. Il reste alors un film adhérent de Cl_2Ra, réparti d'une manière assez uniforme.

Nous avons préparé par cette méthode 10 sources ne différant entre elles que par leur intensité. Mais pour les mesures définitives, nous n'avons utilisé que les quatre meilleures, au point de vue de l'homogénéité de la répartition du Cl_2Ra, sélectionnées par un examen à la loupe binoculaire.

Fixation du couvre-source de mica. — Les feuilles de mica sont des rondelles de 25 mm de diamètre qui nous ont été fournies par le service des compteurs de C. E. A. Le procédé de fixation est le suivant : on étale sur le disque de platine, jusqu'à 2 mm du film de Cl_2Ra, une mince couche d'araldite sans solvant, durcissant à froid, puis on pose la rondelle de mica soigneusement dépoussiérée. Une fois l'araldite polymérisée, on en applique une deuxième couche, sur le mica, d'envi-

ron 0,2 mm d'épaisseur et s'arrêtant à 1 mm du bord de la première couche.

La figure 1 montre la coupe schématique d'une source terminée.

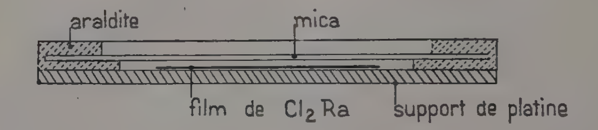


Fig. 1.

Nous indiquons ci-dessous l'épaisseur *m* du couvre-source, déterminée par pesée, pour chacune des quatre sources utilisées pour les mesures définitives :

Source	I	II	III	IV
m	1,26 mg/cm²	1,37 mg/cm²	1,44 mg/cm²	1,48 mg/cm²

CHAPITRE II

Description du dispositif de mesure du rayonnement α.

Description d'ensemble. — La source S (fig. 2) est montée dans un collimateur dans lequel on fait un bon vide. Un diaphragme D délimite un faisceau de rayons α de très faible angle solide. Le détecteur C est un cristal de NaI activé au thallium, couplé optiquement à un photomultiplicateur P. Un préamplificateur transmet les impulsions du P. M. à un amplificateur proportionnel à large bande passante. Le spectre d'amplitude des impulsions est analysé à l'aide d'un dispositif comprenant un amplificateur à seuil et un sélecteur à un canal. Enfin, les impulsions sont enregistrées avec une échelle de 1 000.

Le collimateur. — C'est une chambre cylindrique en laiton, divisée en deux parties A et B par une vanne escamotable pendant les mesures dans le logement L. Le collimateur communique par le tube R avec

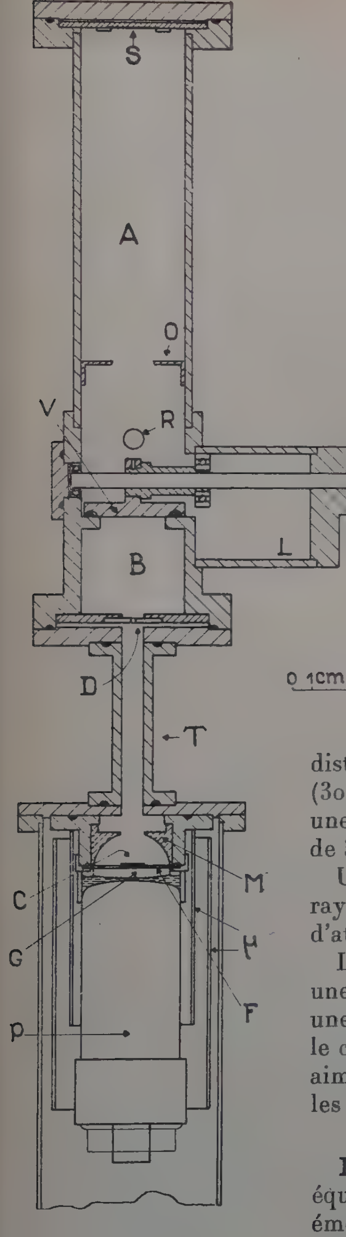


Fig. 2.

l'installation à vide, qui comprend une pompe primaire à palettes et une pompe secondaire à diffusion de vapeur de mercure. Un piège à air liquide est intercalé entre la pompe secondaire et le collimateur pour condenser la vapeur de mercure. La pression résiduelle est mesurée à l'aide d'une jauge de Mac-Leod. Pour toutes les expériences, cette pression était inférieure à 10^{-4} mm de mercure.

Le diaphragme D est un disque d'acier inoxydable de 2 mm d'épaisseur, percé d'un trou tronconique dont le demi-angle au sommet est de 7°. Le diamètre de la petite ouverture, située du côté de la source, est $(2,227_2 \pm 0,001_0$ mm). Il a été mesuré avec beaucoup de soin par le laboratoire d'essais du Conservatoire des Arts et Métiers. La distance source-diaphragme est de $(302,75 \pm 0,01$ mm). L'angle solide pour une source ponctuelle située sur l'axe est de $3,443 . 10^{-6} \times 4\pi$ stéradians.

Un autre diaphragme O empêche les rayons α réfléchis par la paroi du collimateur d'atteindre l'ouverture de D.

Le collimateur est relié par le tube T à une petite chambre cylindrique fermée par une fenêtre de verre F sur laquelle est fixé le cristal. T se trouve dans l'entrefer d'un aimant permanent qui élimine du faisceau les rayons β.

Le scintillateur. — Une source de Ra en équilibre avec ses dérivés à évolution rapide émet, outre les quatre groupes de rayons α des éléments Ra, Rn, RaA et RaC′, les

rayons β et les rayons γ du RaB + C. Les rayons β sont déviés par le champ magnétique, mais le cristal reçoit un flux intense de rayons γ et d'électrons secondaires créés dans les parois de l'appareil. Comme le nombre de photons émis par scintillation est proportionnel à l'énergie perdue dans le cristal par l'électron responsable de la scintillation, les meilleures conditions de discrimination entre les impulsions dues aux particules α et celles dues au rayonnement γ seraient réalisées avec un cristal d'épaisseur juste supérieure au parcours dans NaI(Tl) des rayons α les plus pénétrants (ceux du RaC'). Nous avons donc cherché à préparer des lamelles de NaI(Tl) aussi minces que possible.

Nous avons utilisé la propriété du NaI d'être très soluble dans l'alcool pour réduire l'épaisseur d'un cristal obtenu par clivage, en le frottant avec un tampon de coton hydrophile imbibé d'alcool absolu. De cette façon nous avons pu obtenir des lamelles parfaitement polies et transparentes, de dimensions 15 × 15 × 1 mm.

Le NaI présente le grand inconvénient de s'hydrater rapidement si on ne le conserve pas à l'abri de toute trace d'humidité. Une bonne solution consiste à maintenir le cristal constamment dans le vide grâce à la vanne qui permet d'isoler le compartiment B quand on veut ouvrir le collimateur.

Le cristal est fixé sur la fenêtre par une goutte d'huile de silicone de grande viscosité.

Le contact optique avec la photocathode du P. M. est réalisé par un petit guide de lumière G en plexiglas et une mince couche d'huile de silicone. Un miroir sphérique M, en plexiglas aluminé, réfléchit vers la photocathode la lumière émise dans la direction opposée.

Le photomultiplicateur d'électrons et le préamplificateur. — Le P. M. est un tube R. C. A. 5819 à cathode semi-transparente en bout. Il est protégé contre le champ magnétique résiduel existant au voisinage de l'aimant par un blindage antimagnétique μ, constitué par deux cylindres concentriques en mumétal.

L'anode collectrice est reliée directement à la grille du préamplificateur, et à la masse par une résistance de fuite de 50 KΩ.

La tension appliquée au P. M. est fournie par un bloc de haute tension stabilisée du C. E. A. Elle est réglée de manière à obtenir sur la cathode du préamplificateur des impulsions de l'ordre du dixième de volt.

Le préamplificateur est une simple lampe de couplage à cathode asservie, permettant d'effectuer la liaison sous basse impédance entre le circuit de sortie du P. M. et le circuit d'entrée de l'amplificateur. La charge cathodique est constituée par l'atténuateur d'entrée de l'amplificateur dont la résistance est égale à 150 Ω, valeur de la résistance caractéristique du câble coaxial de liaison.

L'amplification des impulsions et l'analyse de leur spectre d'amplitude. — Les impulsions délivrées à la cathode du préamplificateur sont amplifiées par un amplificateur proportionnel du type C. E. A. possédant les caractéristiques suivantes :

Bande passante 1 500 c/sec-2 Mc/sec.

Gain en tension réglable par un atténuateur d'entrée entre 10 et 10^4.

Réponse linéaire à 1 p. 100 tant que l'amplitude des impulsions de sortie ne dépasse pas 60 V.

L'analyse du spectre d'amplitude est effectuée au moyen d'un sélecteur à un canal combiné avec un amplificateur à seuil. Le sélecteur est du même type que le sélecteur à dix canaux décrit par R. Wahl [40]. L'amplificateur à seuil et son fonctionnement sont décrits par A. Pagès et R. Wahl [34]. Ses caractéristiques sont les suivantes :

Valeurs possibles du gain : 2,0 — 3,8 — 6,1 — 11,4.

Seuil réglable entre 5 et 250 V, par palier de 0,25 V.

Réponse linéaire jusqu'à une amplitude maximum des impulsions de sortie de 90 V, mais des impulsions d'entrée dépassant le seuil de 100 V ne perturbent pas le fonctionnement. Le circuit de mise en forme délivre des impulsions rectangulaires d'une durée constante de 10 μsec. C'est cette durée qui détermine le temps de résolution de l'ensemble des circuits électroniques.

CHAPITRE III

Étude expérimentale du dispositif de mesure du rayonnement α.

Spectre d'amplitude des impulsions produites par un faisceau de rayons monocinétiques. — La répartition en amplitude des impulsions produites par un groupe de particules α de même énergie dépend de deux sortes de facteurs :

1) Les fluctuations statistiques du nombre de photons émis lorsqu'une particule est absorbée dans le cristal, du rendement photoélectrique de la cathode, du gain de chaque étage du P. M. Ces fluctuations conduisent à une distribution en amplitude des impulsions caractérisées par une moyenne V et un écart moyen quadratique σ. Soit E_0 l'énergie d'une particule, β le nombre de photons engendrés par MeV dissipé dans le cristal, ω le rendement de la collection des photons par la cathode du P. M. et ρ son rendement photoélectrique. La fluctua-

tion relative de l'amplitude des impulsions, $\frac{\sigma}{V}$, est proportionnelle à $\sqrt{\frac{1}{\beta E_0 \omega \rho}}$ [31].

2) Les défectuosités de la surface du cristal, pouvant provoquer une variation du nombre moyen de photons émis par scintillation suivant le point d'impact de la particule.

Pour étudier les performances de l'installation, nous avons utilisé les rayons α du polonium. Les sources de polonium étaient obtenues sans matière pondérable, par électrolyse spontanée sur un support de nickel. Leur intensité initiale, exprimée par le courant d'ionisation dans l'air produit par les rayons α émis dans l'angle solide 2π, variait de 500 à 2 000 u. e. s., soit de 0,37 à 1,5 millicurie, en admettant que 1 millicurie de Po produit un courant d'ionisation de 1 350 u. e. s. [26]. Le Po était concentré sur un cercle d'environ 5 mm de diamètre. Pour éviter la projection de paquets d'atomes de Po et la pollution de l'appareil, les sources étaient recouvertes d'une feuille d'aluminium de 1 μ (0,26 mg/cm²).

La courbe A de la figure 3 montre l'histogramme d'une distribution typique obtenue avec une telle source. La distribution intégrale correspondante, représentée par la courbe B, possède un plateau dont la pente est mise en évidence par la courbe C, représentant le rapport $R(v) = \frac{N_0 - N(v)}{N_0}$, où $N(v)$ désigne le nombre d'impulsions d'amplitude supérieure à v, et N_0 le nombre total d'impulsions, obtenu en extrapolant la courbe B jusqu'à l'axe des ordonnées.

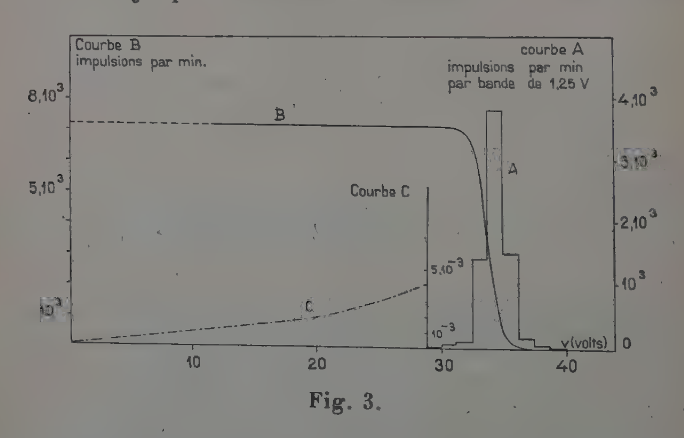


Fig. 3.

Une partie des impulsions responsables de la pente du plateau est due aux particules diffusées par le bord en biseau de l'ouverture du diaphragme.

Considérons en effet une particule α atteignant le diaphragme en M

(fig. 4). Si la distance MM′ est inférieure au parcours des rayons α dans l'acier, cette particule aura une certaine probabilité d'atteindre le cristal, mais avec une énergie comprise entre o et l'énergie initiale E_0. Le flux de particules absorbées dans le cristal correspond donc, non à l'angle solide géométrique Ω, mais à un angle solide effectif $\Omega + \delta\Omega$.

Calculons l'ordre de grandeur de $\delta\Omega$.

Soit $a = 1,123$ mm le rayon de l'ouverture de diaphragme. Une particule peut traverser le diaphragme si elle l'atteint en un point dont la distance au bord de l'ouverture est inférieure à $\delta a = P.\mathrm{tg}\,\theta$, P désignant le parcours des particules α du Po dans le fer.

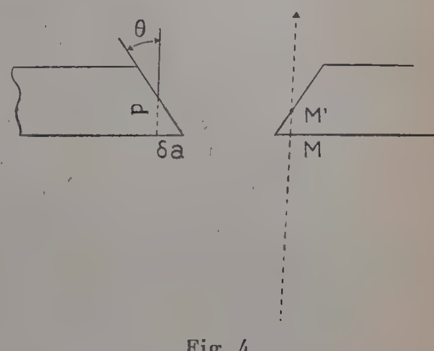


Fig. 4.

En admettant la loi en $\sqrt{A}$ relative au parcours massique des particules α dans les corps simples, on a :

$$P.\rho = R.\varpi.\sqrt{\frac{A}{A_0}}$$

avec : ρ (poids spécifique du fer) = 7,87 g/cm³,
R (parcours des rayons α du Po dans l'air) = 3,84 cm,
ϖ (poids spécifique de l'air) = $1,23.10^{-3}$ g/cm³,
A (poids atomique du fer) = 55,84,
A_0 (poids atomique moyen de l'air) = 14,44 [26].

On trouve : $P = 11,6.10^{-3}$ mm, ce qui donne $\delta a = 1,4.10^{-3}$ mm. δa correspond à une variation relative de l'angle solide égale à :

$$2\frac{\delta a}{a} = 2,6.10^{-3}.$$

Les particules α parasites émergent du diaphragme avec une dispersion angulaire importante, et une partie seulement d'entre elles atteint le cristal. Par conséquent $\frac{\delta\Omega}{\Omega}$ est compris entre o et $2,6.10^{-3}$.

Détermination précise de l'intensité du faisceau. — Lorsqu'on connaît la forme du spectre d'amplitude des impulsions, on peut déduire N_0 du nombre $N(v)$ d'impulsions d'amplitude supérieure à v. Ce nombre est directement mesurable avec une précision limitée seulement par les fluctuations statistiques.

On a :

$$N_0 = N(v) + R(v) . N_0,$$

relation qui peut encore s'écrire, tant que $R(v)$ est assez petit :

$$N_0 = N(v) . \left\{ 1 + R(v) \right\}$$

La détermination du terme correctif est facile dans le cas du Po, mais elle est plus incertaine lorsqu'on veut discriminer un groupe donné de particules d'avec des particules d'énergie plus faible, par exemple les particules α du RaC' d'avec celles du Ra + Rn + RaA, parce qu'alors on ne connaît pas le début de la distribution.

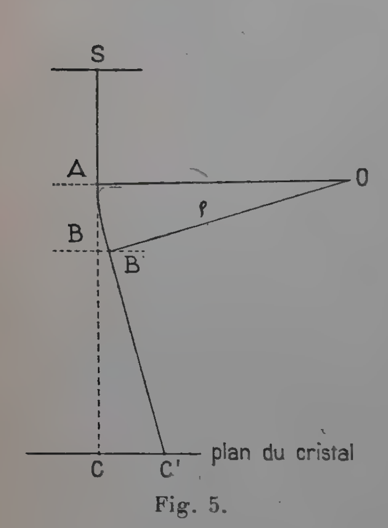


Fig. 5.

Influence du champ de l'aimant. — L'étude de la réponse de l'appareil aux rayons α du Po a d'abord été faite sans utiliser l'aimant prévu pour dévier les rayons β des sources de Ra. L'introduction de cet aimant, les autres conditions d'expérience étant inchangées, produit deux effets :

1) Le faisceau de rayons α est légèrement dévié. Cet effet peut être apprécié par le déplacement du point d'impact sur le cristal d'une particule émise dans l'axe de l'appareil.

Soit SC (fig. 5) la trajectoire de la particule non déviée. On peut considérer, avec une bonne approximation, que le champ magnétique est uniforme et d'intensité H dans l'entrefer de l'aimant, et nul en dehors. Soit $AB = l$ la hauteur de l'entrefer et $BC = L$ la distance de l'aimant au cristal. Le champ étant supposé perpendiculaire au plan de la figure, la particule déviée décrit la trajectoire SAB'C'. Soit ρ le rayon de l'arc de cercle AB', on a :

$$CC' = x = \left(L + \frac{l}{2}\right) \operatorname{tg} \theta \simeq \frac{l}{\rho}\left(L + \frac{l}{2}\right).$$

Pour les rayons α du Po, d'énergie $E_0 = 5{,}3$ MeV, on a :

$$H\rho = 3{,}316 . 10^{-5} \text{ gauss/cm}.$$

Pour $H = 360$ gauss, $AB = 40$ mm, $BC = 42$ mm on a un déplacement $x = 0{,}27$ mm.

2) Malgré le blindage de mumétal, il pourrait y avoir une légère influence du champ résiduel sur le fonctionnement du P. M.

Lorsqu'on étudie la réponse de l'appareil, d'abord sans aimant, puis avec l'aimant, la seule différence observable est une diminution, de l'ordre du pour cent, de l'abscisse du pic du spectre d'amplitude des impulsions, mais la forme de ce spectre et l'intensité N_0 ne varient pas.

Effet d'un écran de mica. — Considérons une source recouverte d'un écran de mica, comme c'est le cas des préparations de Cl_2Ra. Soit Sx (fig. 6) une direction intérieure à l'angle solide Ω défini par le diaphragme, et $n.d\omega$ le nombre de particules émises dans l'angle solide élémentaire $d\omega$ d'axe Sx. Par suite du phénomène de dispersion multiple, ces particules ont une probabilité que nous écrirons $p(\theta, m).d\Omega$, d'émerger de l'écran, de masse superficielle m, dans l'angle solide élémentaire $d\Omega$, dont l'axe Sy fait avec Sx un angle θ. Il y a par conséquent $\nu = n.d\omega \times p(\theta, m).d\Omega$ particules émises initialement dans l'angle solide $d\omega$, qui émergent de l'écran dans l'angle solide $d\Omega$. Considérons inversement les particules émises dans l'angle solide $d\Omega$. Elles traversent en moyenne une épaisseur de mica égale à $m \cos\theta$, et leur probabilité d'émerger dans l'angle solide $d\omega$ est $p(\theta, m\cos\theta).d\omega$. Sur $n.d\Omega$ particules émises initialement dans l'angle solide $d\Omega$, il y en a $\nu' = n.d\Omega \times p(\theta, m\cos\theta).d\omega$ qui émergent dans l'angle solide $d\omega$.

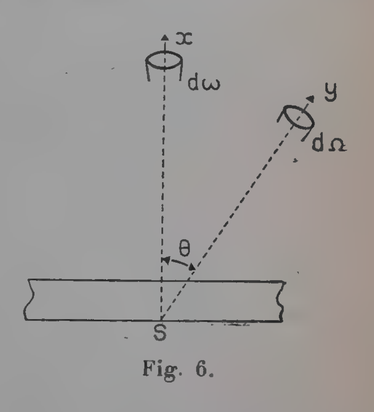


Fig. 6.

Tant que l'épaisseur de matière traversée est assez faible, l'angle de déviation le plus probable est petit [9]. En première approximation nous pouvons donc considérer seulement les petits angles θ pour lesquels $m \cos\theta \simeq m$. Il en résulte que ν' est sensiblement égal à ν : l'isotropie de l'émission est conservée. Mais cette compensation n'est pas rigoureuse. Il faut donc s'attendre à un premier effet du recouvrement de la source par un écran de mica : la variation de l'intensité du faisceau défini par le diaphragme.

Un second effet est l'élargissement de la distribution en amplitude des impulsions. Cet effet est dû à deux causes.

1) Le faisceau ralenti par l'écran de mica n'est plus monocinétique. La distribution en énergie des particules peut être décrite par une courbe de Gauss dont l'écart moyen quadratique est fonction croissante de la masse superficielle m de l'écran [5].

2) La fluctuation moyenne du nombre de photons émis par scintillation étant proportionnelle à $\frac{1}{\sqrt{E}}$, où E est l'énergie moyenne des particules, augmente avec m.

Le premier effet est le plus important pour la mesure de l'activité absolue d'une source de rayons α. Nous l'avons étudié expérimentalement en mesurant la variation relative λ du nombre N_0 de particules détectées par unité de temps, quand on recouvre une source de Po d'écrans de masse superficielle m croissante. Pour m variant de 1,04 à 2,35 mg/cm², l'effet observé est linéaire, à l'approximation des expériences, et égal à $+ 4 \cdot 10^{-3}$ par milligramme de mica. Il est donc indépendant de l'énergie initiale des rayons α lorsque celle-ci est voisine de 5,3 MeV. Nous avons admis que c'est le cas pour les rayons α du Ra et de ses dérivés Rn + RaA + RaC′, dont l'énergie varie de 4.79 MeV pour le Ra à 7,68 MeV pour le RaC′. L'effet est assez petit pour que l'erreur commise en faisant cette hypothèse soit négligeable.

CHAPITRE IV

Mesure du rayonnement α des sources de radium.

Calcul de l'accumulation du Po dans les sources de Ra. — Les sources utilisées pour les expériences définitives ont été préparées en mars 1953 et la mesure de leur activité a été effectuée de juin à septembre de la même année.

Il était nécessaire de calculer la fraction du rayonnement total attribuable au Po accumulé dans ces sources entre le jour de la préparation et le jour de la mesure.

Pratiquement, le Po peut être considéré comme le produit terminal de la série de transformations radioactives :

$$\text{Ra} \rightarrow \text{RaD} \rightarrow \text{RaE} \rightarrow \text{Po}.$$

Soient $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ les constantes de désintégration, et N_1, N_2, N_3, N_4 les nombres d'atomes présents dans la source à l'instant t, des éléments Ra, RaD, RaE, Po.

On peut appliquer la formule connue [26] :

$$N_4 = N_{1,0}\lambda_1\lambda_2\lambda_3 \sum_{i=1}^{4} \frac{e^{-\lambda_i t}}{\prod_{k \neq i}(\lambda_k - \lambda_i)}$$

De cette formule on déduit le rapport de l'activité du Po à l'activité du Ra :

$$\frac{N_4\lambda_4}{N_{1,0}\lambda_1} = \sum_{i=1}^{4} C_i e^{-\lambda_i t}.$$

L'activité $N_{1,0}\lambda_1$ du Ra pouvant être considérée comme constante.

A l'aide des constantes de désintégration :

$$\lambda_1 = 1{,}194 . 10^{-6}\ j^{-1},$$
$$\lambda_2 = 8{,}632 . 10^{-5}\ j^{-1},$$
$$\lambda_3 = 1{,}386 . 10^{-1}\ j^{-1},$$
$$\lambda_4 = 4{,}951 . 10^{-3}\ j^{-1},$$

on calcule les coefficients :

$$C_1 = 1{,}014,$$
$$C_2 = -1{,}033,$$
$$C_3 = -2{,}308 . 10^{-5},$$
$$C_4 = 1{,}840 . 10^{-2}.$$

Nous avons tracé à l'aide de la formule ci-dessus la courbe de variation de $\frac{N_4\lambda_4}{N_{1,0}\lambda_1}$ en fonction du temps, pour t allant de 90 jours à 270 jours (fig. 7).

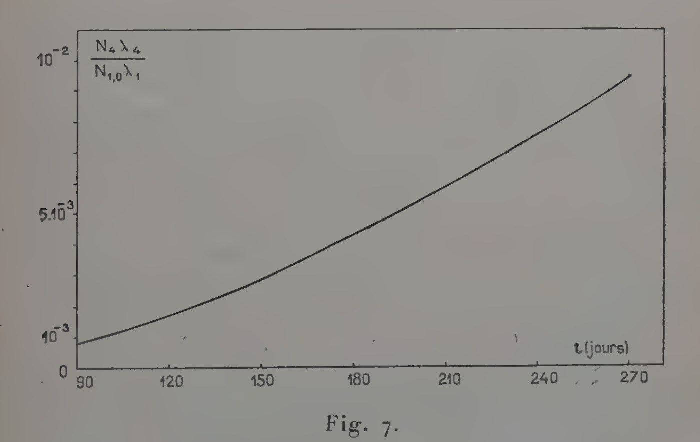


Fig. 7.

Mesure du rayonnement α total des sources. — Nous allons d'abord décrire la marche d'une expérience, puis nous résumerons les résultats de l'ensemble des mesures.

La figure 8 montre l'histogramme du spectre d'amplitude des impul-

sions correspondant aux quatre groupes α de la source I, rendue étanche par un couvre-source de mica de 1,26 mg/cm².

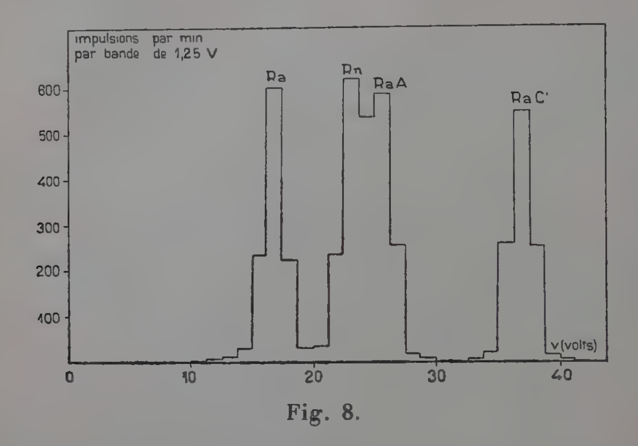


Fig. 8.

Les pics de cet histogramme permettent d'étalonner en énergie l'axe des abscisses. Les énergies des quatre groupes de rayons α ont été calculées de la manière suivante :

On peut admettre que le pouvoir d'arrêt de 1,46 mg/cm² de mica est équivalent à celui de 1 cm d'air [5]. Les rayons ralentis par 1,26 mg/cm² de mica subissent donc une diminution de parcours dans l'air de $\frac{1,26}{1,46} = 0,86$ cm. Connaissant le parcours dans l'air R_0 d'un groupe de rayons α non ralentis, on a le parcours des rayons émergeant $R_m = R_0 - 0,86$ et on en déduit leur énergie E_m en utilisant la courbe énergie-parcours dans l'air [20] :

	Ra	Rn	RaA	RaC'
R_0 (cm) . . .	3,29	4,06	4,66	6,91
R_m (cm) . . .	2,43	3,20	3,80	6,05
E_m (MeV). . .	3,90	4,70	5,26	7,08

Nous avons vu au chapitre III que pour mesurer avec précision le nombre de rayons α détectés par le cristal par unité de temps, il est nécessaire de connaître le début du spectre. L'analyse de cette région présente une difficulté qui n'existait pas dans le cas du Po : la nécessité de distinguer les impulsions effectivement dues aux rayons α de celles dues aux rayons γ du RaB et du RaC et aux photo-électrons et électrons Compton produits dans la matière avoisinant le cristal. La principale raie γ du RaC a une énergie de 2,193 MeV, mais les électrons ont une faible probabilité de perdre dans le cristal d'épaisseur x une éner-

gie supérieure à l'énergie E_x des électrons dont le parcours massique dans NaI est égal à $x\rho$ (ρ étant le poids spécifique du NaI, égal à 3,67 g/cm³). Comme le parcours massique des électrons dépend peu de la nature de la matière absorbante, on peut utiliser la courbe énergie-parcours dans Al [20] pour calculer E_x. Pour $x = 1$ mm, soit $x\rho = 0,37$ g/cm², on trouve $E_x \sim 0,8$ à 0,9 MeV.

Sur l'histogramme de la figure 9, représentant le début du spectre

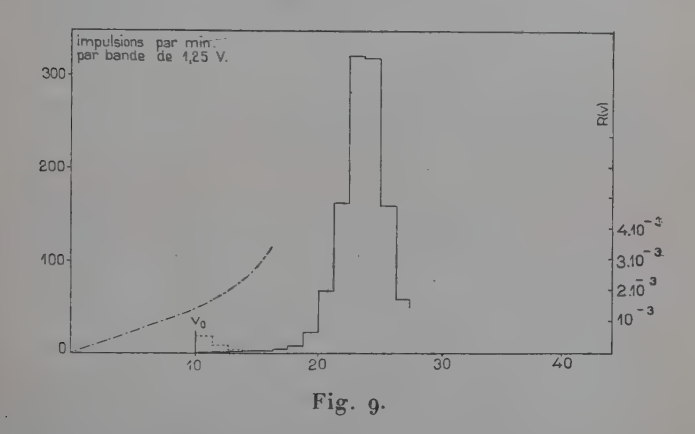


Fig. 9.

d'amplitude des impulsions produites par les rayons α de la source I, le seuil v_0 de la région analysée correspond à l'amplitude moyenne des impulsions produites par des rayons α de ∼ 1,2 Mev. En admettant que le rapport $\frac{\alpha}{\beta}$ des rendements lumineux par MeV du NaI(Tl) pour les rayons α et les électrons est égal à 0,5 [39], v_0 correspond à l'amplitude moyenne des impulsions produites par des électrons de 0,6 MeV. On obtient facilement le spectre des impulsions dues au rayonnement γ (courbe en trait interrompu) en recouvrant la source d'un écran de mica de 10.2 mg/cm², qui arrête les particules α sans absorber pratiquement les rayons γ. En soustrayant ce spectre de celui obtenu avec la source sans écran, on a le spectre des impulsions dues aux particules α (courbe en trait plein). Le nombre d'impulsions d'amplitude dépassant v_0 et dues au rayonnement γ est assez faible pour ne pas limiter la précision de la mesure du rayonnement α. Sur 4 605 impulsions par minute d'amplitude supérieure à v_0, 32 sont dues au rayonnement γ, ce qui est de l'ordre de grandeur du mouvement propre (18 par minute). Mais le nombre d'impulsions d'amplitude supérieure à v et dues au rayonnement γ augmente très vite quand v décroît à partir de v_0.

Pour faire apparaître la pente du plateau de la distribution intégrale nous avons tracé, reprenant la méthode suivie pour les sources de Po, la

courbe représentative de la variation du rapport $R(v) = \frac{N_0 - N(v)}{N_0}$ (courbe en trait mixte).

Pour déterminer avec précision le nombre N_0 de particules détectées par le cristal en 1 minute, on mesure $N(v_0)$ directement et l'on a :

$$N_0 = N(v_0) . \{ 1 + R(v_0) \}$$

Nous avons vu au chapitre III que la diffusion des particules α par le couvre-source de mica a pour conséquence une augmentation relative λ de l'intensité du faisceau, égale à $4 . 10^{-3}$ par milligramme.

Le nombre de rayons α émis par minute dans l'angle solide défini par le diaphragme est donc égal à $N_0(1 - \lambda)$.

Soit maintenant n le nombre de particules α émises par le Ra dans l'angle solide de l'appareil.

On a :

$$N_0(1 - \lambda) = 4n + \mu(t) . n,$$

$\mu(t)$ étant le rapport de l'activité du Po présent dans la source à l'instant t de la mesure, à l'activité du Ra. On en déduit :

$$n = \frac{1}{4} N_0 . \left\{ 1 - \lambda - \frac{\mu(t)}{4} \right\}$$

Nous avons effectué pour chaque source deux séries indépendantes de mesures, un même cristal étant utilisé pour toutes les mesures d'une série. Les résultats sont présentés dans les tableaux ci-après.

Source I

Masse superficielle du couvre-source de mica : $m = 1,26$ mg/cm².
Correction pour la diffusion des particules α par le mica :
$\lambda = 4 . 10^{-3} \times 1,26 = 5,0 . 10^{-3}$

	Date de la mesure	$\mu(t)$	N_0	n
1re série	28 juin 1953	$1,2 . 10^{-3}$	4 584,8/m	1 140,2/m
	6 juillet	$1,5 . 10^{-3}$	4 599,6/m	1 143,7/m
	18 juillet	$1,9 . 10^{-3}$	4 591,2/m	1 141,5/m
2e série	4 septembre	$3,9 . 10^{-3}$	4 589,2/m	1 140,5/m
	13 septembre	$4,3 . 10^{-3}$	4 596,0/m	1 142,0/m
	22 septembre	$4,8 . 10^{-3}$	4 584,8/m	1 139,2/m

Moyenne de l'ensemble des mesures : $\bar{n} = 1\,141,3/m$.
Ecart moyen quadratique relatif : $\sigma = 1,4 \; 10^{-3}$.

Source II

Masse superficielle du couvre-source : $m = 1,37$ mg/cm².
Corrections pour la diffusion des particules α par le mica :
$\lambda = 4\ 10^{-3} \times 1,37 = 5,5.10^{-3}$

Date de la mesure		$\mu(t)$	N_0	n
1re série	30 juin 1953	$1,3.10^{-3}$	$5\ 803,2/m$	$1\ 442,5/m$
	7 juillet	$1,5.10^{-3}$	$5\ 800,8/m$	$1\ 441,7/m$
	20 juillet	$1,9.10^{-3}$	$5\ 789,2/m$	$1\ 438,7/m$
2e série	5 septembre	$4,0.10^{-3}$	$5\ 797,6/m$	$1\ 440,0/m$
	16 septembre	$4,5.10^{-3}$	$5\ 789,6/m$	$1\ 437,9/m$
	23 septembre	$4,9.10^{-3}$	$5\ 797,2/m$	$1\ 439,7/m$

Moyenne de l'ensemble des mesures : $\bar{n} = 1\ 440,1/m$.
Ecart quadratique moyen relatif : $\sigma = 1,6.10^{-3}$.

On constate qu'il n'y a aucune différence systématique entre les deux groupes de valeurs de n relatives à une source donnée. La dispersion observée de ces valeurs s'explique d'une manière satisfaisante par les fluctuations statistiques de l'émission.

Source III

Masse superficielle du couvre-source : $m = 1,44$ mg/cm².
Correction pour la diffusion des particules α par le mica :
$\lambda = 4.10^{-3} \times 1,44 = 5,8.10^{-3}$

Date de la mesure		$\mu(t)$	N_0	n
1re série	2 juillet 1953	$1,3.10^{-3}$	$4\ 559,6/m$	$1\ 133,0/m$
	9 juillet	$1,5.10^{-3}$	$4\ 558,0/m$	$1\ 132,5/m$
	21 juillet	$2,0.10^{-3}$	$4\ 572,0/m$	$1\ 135,9/m$
2e série	7 septembre	$4,0.10^{-3}$	$4\ 555,6/m$	$1\ 131,2/m$
	18 septembre	$4,6.10^{-3}$	$4\ 561,2/m$	$1\ 133,5/m$
	25 septembre	$5,0.10^{-3}$	$4\ 452,8/m$	$1\ 130,3/m$

Moyenne de l'ensemble des mesures : $\bar{n} = 1\ 132,7/m$.
Ecart moyen quadratique relatif : $\sigma = 1,8.10^{-3}$.

Source IV

Masse superficielle du couvre-source : $m = 1,48$ mg/cm².
Correction pour la diffusion de particules α par le mica :
$\lambda = 4.10^{-3} \times 1,48 = 5,9\ 10^{-3}$

	Date de la mesure	$\mu(t)$	N_0	n
1re série	4 juillet 1953 . .	$1,4\ 10^{-3}$	$5\ 030,8/m$	$1\ 250,0/m$
	10 juillet	$1,6\ 10^{-3}$	$5\ 023,6/m$	$1\ 248,1/m$
	23 juillet	$2,1.10^{-3}$	$5\ 018,8/m$	$1\ 246,7/m$
2e série	10 septembre . . .	$4,1.10^{-3}$	$5\ 019,6/m$	$1\ 246,3/m$
	19 septembre . . .	$4,6\ 10^{-3}$	$5\ 016,8/m$	$1\ 245,5/m$
	26 septembre . . .	$5,0.10^{-3}$	$5\ 015,6/m$	$1\ 244,9/m$

Moyenne de l'ensemble des mesures : $\bar{n} = 1\ 246,9/m$.
Ecart moyen quadratique relatif : $\sigma = 1,7.10^{-3}$.

Calcul de l'angle solide de l'appareil pour une source non ponctuelle. Nombre de rayons α émis par seconde dans l'angle solide 4π par le radium présent dans les sources. — Considérons une source uniformément répartie à l'intérieur d'un cercle de rayon ρ (fig. 10). Soit a le rayon de l'ouverture du diaphragme, d la distance source-diaphragme. Désignons par N le nombre de particules émises par minute dans l'angle 4π, et par n le nombre de particules traversant le diaphragme par minute. Nous allons calculer le rapport $\frac{N}{n}$, qui permet de déduire l'intensité absolue du rayonnement émis par les sources à partir de l'intensité du faisceau.

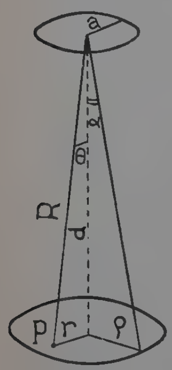


Fig. 10.

Soit Ω_ρ l'angle solide sous lequel on voit du point P l'ouverture du diaphragme, et $\nu . d\sigma$ le nombre des particules émises par minute dans l'angle 4π, par l'élément de surface $d\sigma$. On a :

$$n = \int_C \frac{\Omega\rho}{4\pi} \nu . d\sigma$$

C étant le domaine intérieur au cercle de rayon ρ.

Ω_ρ ne dépend que de la distance $OP = r$ et $\nu = \frac{N}{\pi\rho^2}$, on a donc :

$$n = \int_C \frac{N}{\pi\rho^2} \cdot \frac{\Omega(r)}{4\pi} . 2\pi r . dr.$$

A. F. Kovarik et N. I. Adams [29], qui ont effectué un calcul analogue pour leur mesure de la période de l'uranium, ont donné l'expression suivante de $\Omega(r)$:

$$\Omega(r) = 2\pi \left\{ \frac{1}{2}\frac{a^2}{R^2} P_1 (\cos\theta) - \frac{3}{8}\frac{a^4}{R^4} P_3 (\cos\theta) + \frac{5}{16}\frac{a^6}{R^6} P_5 (\cos\theta) - \dots \right\}$$

où les P (cos θ) sont les polynômes de Legendre successifs en cos θ :

$$P_1 (\cos\theta) = \cos\theta,$$

$$P_3 (\cos\theta) = \frac{1}{2}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta), \text{ etc...}$$

En ne retenant que le premier terme de cette expression, on commet une erreur relative de l'ordre de $\frac{a^2}{R^2} \simeq \frac{a^2}{d^2}$.

Pour $a = (1,1236 \pm 0,0005)$ mm et $d = (302,75 \pm 0,01)$ mm, il vient :

$$\frac{a^2}{d^2} \simeq 1,4 \cdot 10^{-5}.$$

On voit que cette erreur est négligeable.

On a donc :

$$\Omega(r) = \pi \frac{a^2}{R^2} \cos\theta$$

et :

$$n = \int_0^\rho \frac{1}{2} \frac{Na^2}{\rho^2} \cdot \frac{\cos\theta}{R^2} \cdot r \cdot dr.$$

Mais $R = \frac{d}{\cos\theta}$ et $r = d.\mathrm{tg}\,\theta$. Posons $\rho = d.\mathrm{tg}\,\alpha$, l'intégrale devient :

$$n = \int_0^\alpha \frac{1}{2} N \frac{a^2}{\rho^2} \sin\theta \, . \, d\theta = \frac{1}{2} N \frac{a^2}{\rho^2}(1 - \cos\alpha).$$

En remplaçant cos α par son expression en fonction de ρ :

$$\cos\alpha = 1 - \frac{1}{2}\frac{\rho^2}{d^2} + \frac{3}{8}\frac{\rho^4}{a^4} - \dots$$

il vient :

$$\frac{N}{n}\frac{4d^2}{a^2}\left(1 + \frac{3}{4}\frac{\rho^2}{d^2} + \dots\right).$$

Les termes négligés étant d'un ordre supérieur ou égal à $\frac{\rho^4}{d^4}$. Pour les sources de Ra, $\rho = 6$ mm, ce qui donne $\frac{N}{n} = 2,9049 \cdot 10^5$.

En supposant les sources ponctuelles, c'est-à-dire $\rho = 0$, on commettrait une erreur relative égale à $\frac{3}{4} \cdot \frac{\rho^2}{d^2} \simeq 3 \cdot 10^{-4}$. On voit donc que l'uniformité de la source n'a aucune importance pour le calcul de $\frac{N}{n}$, étant donné la précision des mesures.

Le rayon de l'ouverture du diaphragme est défini avec une incertitude, comprise entre o et δa, résultant de l'effet de transparence étudié au

chapitre III. Nous avons vu que $\delta a = P.\mathrm{tg}\,\theta$, P étant le parcours dans l'acier des particules α et θ le demi-angle au sommet de l'ouverture du diaphragme. δa dépend donc de l'énergie des particules α et par conséquent, en ce qui concerne les sources de radium, de la masse superficielle de l'écran de mica, variant suivant les sources de 1,26 à 1,48 mg/cm².

En fait, si l'on prend pour δa la moyenne des valeurs correspondant aux quatre groupes de particules α du Ra + dérivés, calculées de la manière indiquée au chapitre III, on trouve une valeur constante pour m variant de 1,26 à 1,48 mg/cm², soit $\delta a = 1{,}4\ \mu$.

D'autre part, la distance du plan de la source au plan du diaphragme n'est pas non plus rigoureusement définie. A cause du dégagement partiel du Rn dans le petit espace compris entre le support de platine et le mica, la source a une épaisseur non nulle. Il en résule sur d une incertitude de 0 à 2.10^{-2} mm environ.

En tenant compte des erreurs de mesure on a finalement :

$$1{,}1231\ \text{mm} < a < 1{,}1253\ \text{mm}$$
$$302{,}74\ \text{mm} < d < 302{,}78\ \text{mm}$$

ce qui donne :

$$\frac{N}{\bar{n}} = 2{,}9049.10^5$$

avec une erreur relative comprise entre -1.10^{-3} et $+3{,}6.10^{-3}$. Connaissant ce rapport, on peut calculer le nombre de rayons émis par le radium dans l'angle 4π et par seconde :

$$\zeta = \frac{1}{60}.\bar{n}.2{,}9049.10^5.$$

En utilisant les résultats donnés au paragraphe précédent on obtient :

Source	I	II	III	IV
$\bar{n}$	$1\,141{,}3/m$	$1\,440{,}1/m$	$1\,132{,}7/m$	$1\,246{,}9/m$
ζ	$5{,}526.10^6$/sec	$6{,}972.10^6$/sec	$5{,}484.10^6$/sec	$6{,}037.10^6$/sec

Mesure du rayonnement α du RaC'. — Considérons l'histogramme de la figure 11, représentant la région du spectre d'amplitude des impulsions produites par les rayons α de la source I, située à droite du pic du RaA. En admettant que le pic du RaA possède la même forme, du côté des grandes amplitudes, que le pic du RaC', on voit que les impulsions d'amplitude supérieure à v_m sont toutes dues aux particules α du RaC'.

Si l'on désigne par ν le nombre de rayons α du RaC' atteignant le

cristal par minute, et par $\nu(v_m)$ le nombre d'impulsions d'amplitude supérieure à v_m, on peut écrire :

$$\nu = \nu(v_m) . \{ 1 + \rho(v_m) \}$$

où $\rho(v_m)$ est la fraction des rayons α du RaC′ produisant des impulsions d'amplitude inférieure à v_m. Cette correction est faible, mais ne peut être évaluée directement.

Désignons toujours par n le nombre de rayons α émis par minute dans l'angle solide de l'appareil, par le Ra ou le RaC′, et par λ l'aug-

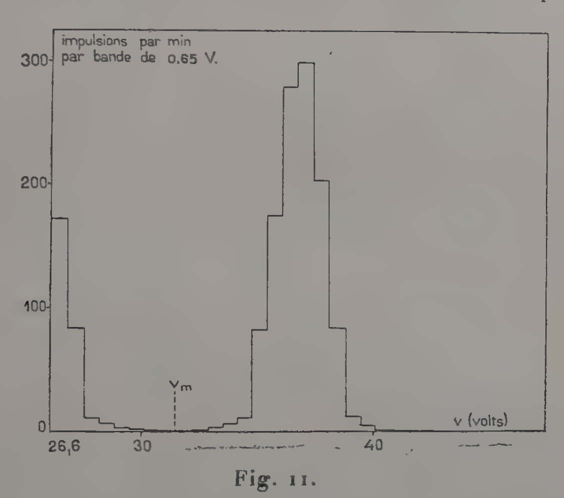


Fig. 11.

mentation relative de l'intensité du faisceau due à la diffusion des rayons α par le couvre-source de mica. On a :

$$n = \nu(1 - \lambda).$$

Les corrections λ et $\rho(v_m)$ étant petites, si l'on pose :

$$n' = \nu(v_m) . \{ 1 - \lambda \}$$

on a :

$$n = n' . \{ 1 + \rho(v_m) \}$$

En mesurant n' et en admettant pour n la valeur déduite de la mesure de l'activité α totale de la source, on a :

$$\rho(v_m) = 1 - \frac{n'}{n}.$$

Nous avons effectué une série de quatre mesures de n', pour chaque source, avec le cristal utilisé pour la première série de mesures de

l'activité α totale (cf. § 13). Ce sont les moyennes $\overline{n'}$ de ces mesures qui figurent dans le tableau ci-dessous.

Les $\bar{\rho}(v_m)$ ont été calculés à l'aide de la formule $\bar{\rho}(v_m) = 1 - \frac{\overline{n'}}{\bar{n}}$. Ils sont donnés avec l'erreur absolue probable résultant des erreurs statistiques sur $\overline{n'}$ et $\bar{n}$.

Source	I	II	III	IV
$\overline{n'}$	1 134,3/m	1 432,3/m	1 124,9/m	1 237,7/m
$\bar{n}$	1 141,3/m	1 440,1/m	1 132,7/m	1 246,9/m
$\bar{\rho}(v_m)$	$(6,1 \pm 1,5).10^{-3}$	$(5,4 \pm 1,6.10^{-3}$	$(6,9 \pm 1,7).10^{-3}$	$(7,4 \pm 1,7).10^{-3}$

Il faut remarquer que l'angle solide effectif pour les particules α du RaC' est en réalité un peu supérieur à l'angle solide effectif pour les particules α du Ra + dérivés. En effet, les particules α du RaC', ralenties par un écran de mica dont la masse superficielle varie de 1,26 à 1,48 mg/cm², ont un parcours dans le fer variant de 18,2 à 17.8 μ. Il y correspond une indétermination du rayon effectif de l'ouverture du diaphragme $\delta' a = 2,2\ \mu$, et une erreur relative sur l'angle solide $\frac{\delta'\Omega}{\Omega}$ comprise entre 0 et 4.10^{-3}.

L'erreur absolue par défaut sur $\bar{\rho}(v_m)$, résultant du fait qu'on n'a pas tenu compte de la variation de l'angle solide effectif avec l'énergie des rayons α, est égale à la différence $\frac{\delta'\Omega}{\Omega} - \frac{\delta\Omega}{\Omega}$. Il est difficile d'évaluer cette différence exactement, mais on voit que son ordre de grandeur est de 10^{-3}.

On peut estimer *a priori* l'ordre de grandeur de $\rho(v_m)$ de la manière suivante :

Considérons de nouveau l'histogramme de la figure 11. Divisons l'intervalle $(0, v_m)$ par des points d'abscisses v_i tels que $v_{i+1} - v_i = \Delta v$ et $v_1 - 0 \leqslant \Delta v$, où Δv est la largeur de bande utilisée pour construire l'histogramme. Soit $\Delta\nu(v_i)$ le nombre d'impulsions par minute dues aux rayons du RaC' et d'amplitude comprise entre v_i et $v_i + \Delta v$. On a :

$$\rho(v_m) = \sum_{v_i=0}^{v_{m-1}} \frac{\Delta\nu(v_i)}{\bar{n}}.$$

Comme les $\Delta\nu(v_i)$ sont compris entre 0 et $\Delta\nu(v_m)$, on peut écrire :

$$0 < \rho(v_m) \leqslant \rho_{max}$$

en posant :

$$\rho_{max} = \frac{\Delta\nu(v_m)}{\bar{n}} \times \frac{v_m}{\Delta v}.$$

Les valeurs moyennes de ρ_{max} sont les suivantes :

Source	I	II	III	IV
$\bar{\rho}_{max}$	$(1,0 \pm 0,3).10^{-2}$	$(1,2 \pm 0,3).10^{-2}$	$(1,6 \pm 0,4).10^{-3}$	$(1,4 \pm 0,3).10^{-2}$

On voit que les ordres de grandeur de $\bar{\rho}(v_m)$ et de $\bar{\rho}_{max}$ sont concordants. Nous pouvons donc considérer, en conclusion, que la mesure de l'intensité du pic du RaC′ constitue une vérification de la valeur de $\bar{n}$ déduite de l'activité α totale de la source, avec une précision meilleure que 0,5 p. 100.

CHAPITRE V

Description et étude du dispositif de comparaison des sources à un étalon de radium.

La chambre d'ionisation. — Le corps de la chambre d'ionisation est constitué par une enceinte étanche en aluminium, ayant la forme d'un cylindre plat (fig. 12). Cette enceinte contient un grand condensateur plan dont les armatures sont des disques d'acier chromé de 3 mm d'épaisseur. Les armatures externes E_1 et E_2 sont supportées par six colonnettes isolantes en plexiglas. Elles sont reliées à la borne V, isolée du corps de la chambre par un passage en céramique. L'armature interne C a un diamètre de 500 mm et sa distance à E_1 et E_2 est de 50 mm. Elle est supportée par une tige en laiton isolée du corps de la chambre par un passage d'ambre. La chambre est remplie d'argon à la pression atmosphérique par la vanne R. L'étanchéité de l'assemblage des différentes parties est assurée par des joints toriques en caoutchouc J. E_1 et E_2 sont portées à une tension négative de 1 100 V par rapport à la masse, à l'aide d'une batterie de piles. L'électrode collectrice C est reliée par la tige T à la grille d'une lampe électromètre, mise à la masse dans l'intervalle des mesures. Le corps de la chambre et l'anneau de garde A sont reliés à la masse.

Une plaque de plomb de 1 cm d'épaisseur est posée sur la chambre. Le rayonnement γ de la source S est donc filtré par 1 cm de Pb et 8 mm d'Al avant d'atteindre la chambre d'ionisation proprement dite.

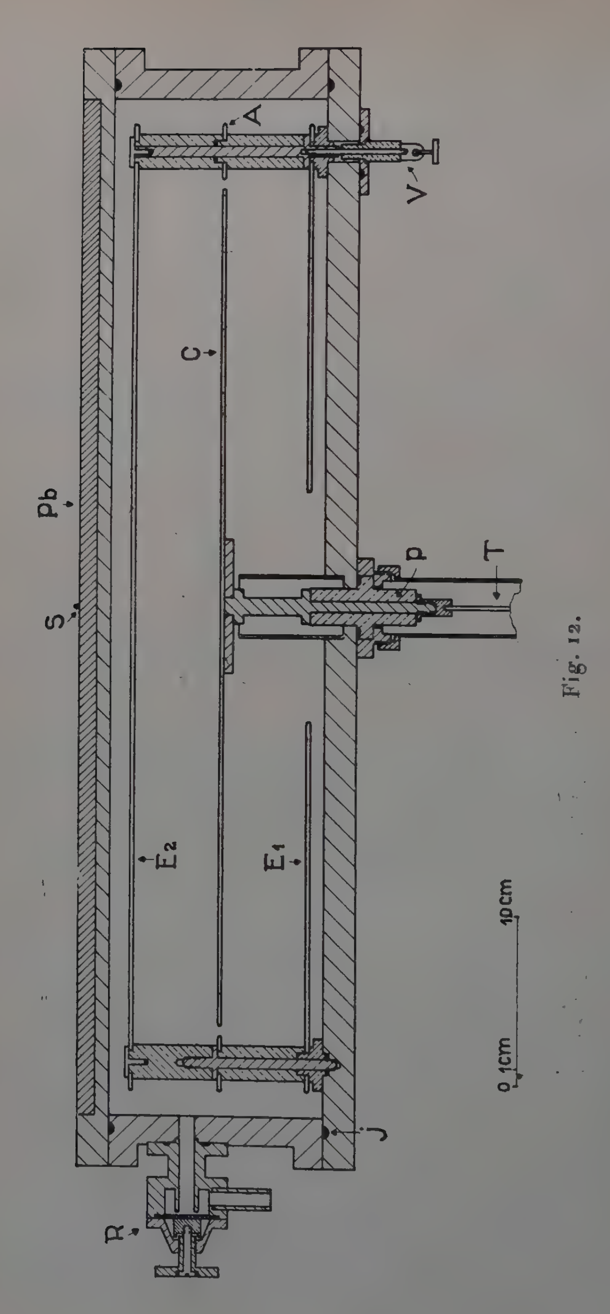


Fig. 12.

Mesure du courant d'ionisation. — Nous avons utilisé un montage électrométrique compensé à une seule lampe, d'un type décrit par A. Rogozinski [35]. Ce montage est représenté schématiquement sur la figure 13. Il permet d'obtenir un zéro stable pour une sensibilité de 2 000 divisions de l'échelle du galvanomètre par volt. Il était employé comme appareil de zéro, le courant d'ionisation étant compensé par l'une ou l'autre des deux méthodes classiques.

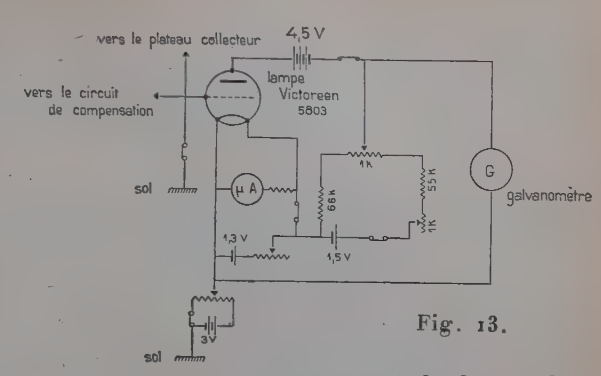


Fig. 13.

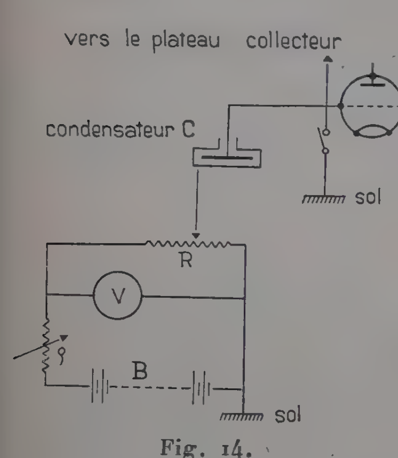


Fig. 14.

Méthode de Townsend. — Le montage est indiqué sur la figure 14. Le courant d'ionisation i est compensé par la charge progressive d'un condensateur à air de capacité C, jusqu'à un potentiel v. Si la durée de la compensation est t, l'intensité du courant est $i = \frac{Cv}{t}$. La capacité était fixe. La différence de potenntiel v était réglable en faisant varier le nombre d'éléments de la batterie d'accumulateurs B et la résistance ρ en série avec R. Elle était mesurée par la méthode d'opposition à l'aide d'un potentiomètre de précision et en utilisant un élément Weston comme force électromotrice de comparaison.

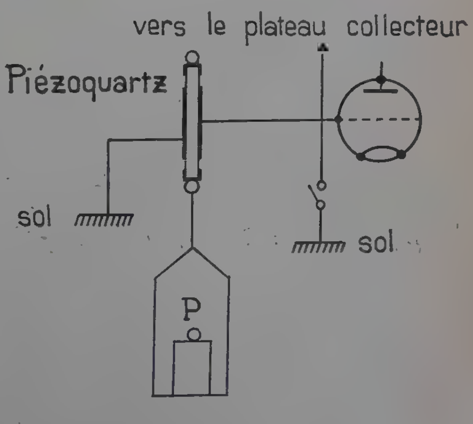


Fig. 15.

Méthode du quartz piézoélectrique. — Le montage est indiqué sur la figure 15. Soit $q = K.P$ la charge qui apparaît sur les armatures de la lame de quartz, dont nous désignerons la constante par K, lorsqu'on supprime le poids tenseur P. Si t est la durée de la compensation, le courant d'ionisation est donné par $i = \frac{K.P}{t}$.

Caractéristiques de fonctionnement de la chambre d'ionisation. — Les sources dont l'activité α a été déterminée de la manière décrite au chapitre précédent, avaient des intensités variant de 0.152 à 0.193 millicurie. Leur teneur en Ra-élément a été déterminée en comparant le courant d'ionisation produit par leur rayonnement γ à celui d'un étalon secondaire de radium conservé au service des mesures du laboratoire Curie, d'une intensité de 1,36 millicurie.

La comparaison de sources d'intensités notablement différentes n'a de sens que si l'on s'est assuré que le courant de saturation est effectivement atteint. Cette condition est bien remplie pour une tension V, établie entre les plateaux E_1 et E_2 et l'électrode collectrice C, égale à 1 100 volts, comme le montre la courbe de la figure 16, représentant la variation du courant d'ionisation I produit par l'étalon de 1,36 millicurie, en fonction de V.

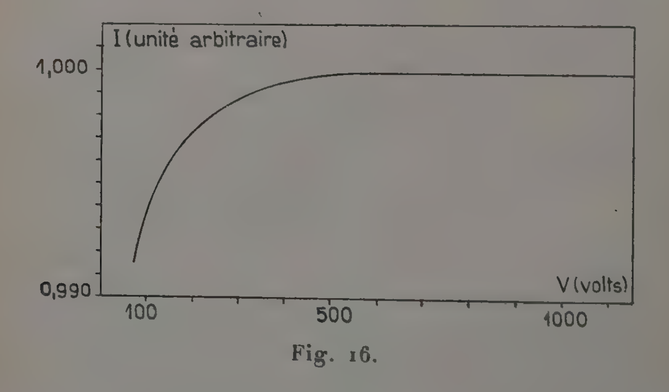


Fig. 16.

Le courant de saturation correspondant à cette courbe était de $926{,}8 \times 10^{-4}$ u. e. s. On en déduit la sensibilité de la chambre :

$680{,}9 \cdot 10^{-4}$ u. e. s. par millicurie. A titre de comparaison, le courant d'ionisation moyen produit dans le grand condensateur du service des mesures du laboratoire Curie par 1 millicurie de Ra, dont le rayonnement γ est filtré par 1 cm de Pb, est égal à $340 \cdot 10^{-4}$ u. e. s. [26].

La valeur relative de I, exprimée en volts/seconde si on la mesure par la méthode de Townsend, et en grammes/seconde si on la mesure

par la méthode du quartz piézoélectrique, est mesurable à la précision de $0{,}5.10^{-3}$, mais comme la capacité du condensateur et la constante de la lame de quartz ne sont connues qu'à 1 p. 100, la valeur absolue de I n'est déterminée qu'à 1 p. 100 également.

Le courant d'ionisation moyen dû au mouvement propre i_0 était de $3{,}7.10^{-4}$ u. e. s.

Nous avons aussi vérifié la saturation pour $V = 1\,100$ volts par la méthode d'addition de sources. Voici un exemple d'une telle mesure :

Courant produit par la source de 1,36 millicurie :

$$I' = 924{,}9.10^{-4} \text{ u. e. s.}$$

Courant produit par une source de 2,00 millicuries :

$$J' = 1.336{,}1.10^{-4} \text{ u. e. s.}$$

Courant produit par les deux sources ensemble :

$$S = 2.290{,}2.10^{-4} \text{ u. e. s.}$$

S est bien égal, aux erreurs expérimentales près, à la somme :

$$I' + J' = 2.291{,}0.10^{-4} \text{ u. e. s.}$$

Les positions des deux sources sur la chambre étaient symétriques par rapport au centre, et distantes de 10 cm de sorte que l'absorption de rayonnement γ d'une ampoule par la matière de l'autre était entièrement négligeable.

On déduit de cette expérience que, pour des sources de radium dont l'intensité est inférieure à 3,36 millicuries, le courant d'ionisation est rigoureusement proportionnel à l'intensité du rayonnement.

Grâce aux grandes dimensions de la chambre et à la filtration importante du rayonnement γ, le courant d'ionisation produit par une source de Ra dépend très peu de la forme de la source. On peut s'en rendre compte en voyant comment varie le courant d'ionisation produit par une petite source de radium en fonction de la position de celle-ci par rapport à la chambre. Nous avons fait cette étude à l'aide de l'étalon de 1,36 millicurie, qui se présente sous la forme d'une ampoule de 27 mm de longueur et de 2,3 mm de diamètre extérieur.

Si l'on désigne par I le courant de saturation produit par cette source posée au centre de la plaque de Pb et par I_x le courant de saturation lorsque la source est placée à une distance x du centre de la plaque de Pb, la variation relative $\frac{I - I_x}{I}$ est nulle pour $x = 2{,}5$ cm, et seulement de 2.10^{-3} pour $x = 5$ cm.

D'autre part, nous avons étudié la variation relative $\frac{I - I_h}{I}$ du courant

de saturation lorsque la source est élevée à une hauteur variable h au-dessus du centre de la plaque de Pb. Pour h variant de 0 à 5 mm, cet effet est linéaire et égal à 2.10^{-3} par millimètre de surélévation. Enfin, nous avons mesuré le coefficient d'absorption, pour les rayons γ utilisés, du verre de Thuringe dont sont faites les ampoules des étalons de radium, et trouvé 1 p. 100 par millimètre, en accord avec la valeur déterminée à l'aide du grand condensateur du service des mesures du laboratoire Curie [8].

Nous verrons au chapitre suivant l'application de ces résultats au calcul du poids de Ra-élément m contenu dans les sources etudiées, à partir du rapport $\frac{i}{I}$ du courant d'ionisation produit par ces sources au courant d'ionisation produit par l'étalon de 1,36 millicurie.

CHAPITRE VI

Détermination de la quantité de Ra-élément contenu dans les sources. Calcul de Z.

Mesure du rapport $\frac{i}{I}$ du courant d'ionisation produit par l'une des sources étudiées, au courant d'ionisation produit par l'étalon de 1.36 millicurie. — Nous avons effectué deux séries de mesures de ce rapport, pour chaque source, l'une en mai-juin 1953, l'autre en septembre-octobre 1953. Chaque mesure donne le rapport $\frac{i}{I}$ avec une erreur relative probable inférieure à 0,2 p. 100, mais on peut obtenir une précision meilleure en prenant la moyenne de nombreuses mesures.

Les résultats des deux séries de mesures sont groupés dans les tableaux ci-après :

Source

	$\frac{i}{I}$	méthode		$\frac{i}{I}$	méthode
1re série	$0,1125_8$	Piézoquartz	2e série	$0,1128_7$	Piézoquartz
	$0,1127_3$	»		$0,1126_5$	Townsend
	$0,1129_8$	»		$0,1128_3$	»
	$0,1131_0$	»		$0,1129_4$	»

Moyenne de $\frac{i}{I}$ pour les deux séries $= 0,1128_3$

Ecart moyen quadratique $= 0,00016$.

Source II

	$\frac{i}{I}$	méthode		$\frac{i}{I}$	méthode
1re série	0,1424$_2$	Piézoquartz	2e série	0,1425$_6$	Piézoquartz
	0,1430	»		0,1425$_0$	Townsend
	0,1425$_8$	»		0,1427$_2$	»
	0,1429$_3$	»		0,1424$_9$	»

Moyenne de $\frac{i}{I}$ pour les deux séries = 0,1426$_5$
Ecart moyen quadratique = 0,00020.

Source III

	$\frac{i}{I}$	méthode		$\frac{i}{I}$	méthode
1re série	0,1116$_3$	Piézoquartz	2e série	0,1116$_0$	Piézoquartz
	0,1117$_5$	»		0,1116$_2$	Townsend
	0,1120$_2$	»		0,1118$_5$	»
	0,1119$_3$	»		0,1116$_4$	»

Moyenne de $\frac{i}{I}$ pour les deux séries = 0,1117$_5$
Ecart moyen quadratique = 0,00015.

Source IV

	$\frac{i}{I}$	méthode		$\frac{i}{I}$	méthode
1re série	0,1235$_1$	Piézoquartz	2e série	0,1236$_4$	Piézoquartz
	0,1231$_8$	»		0,1233$_0$	Townsend
	0,1236$_4$	»		0,1231$_2$	»
	0,1237$_3$	»		0,1234$_9$	»

Moyenne de $\frac{i}{I}$ pour les deux séries = 0,1234$_4$
Ecart moyen quadratique = 0,00021.

Nous avons vérifié ces résultats par une méthode qui permet d'éliminer la cause d'erreur systématique possible résultant d'un défaut de saturation. Le principe de cette méthode est le suivant :

On observe la décroissance du courant d'ionisation produit par le rayonnement γ d'une ampoule de radon d'intensité initiale supérieure à l'intensité de l'étalon de 1,36 millicurie. On note les instants θ_0 et θ auxquels le courant produit par cette ampoule est respectivement égal

au courant I produit par l'étalon et au courant i produit par l'une des sources étudiées. On a :

$$\frac{i}{I} = \rho = e^{-\lambda t}$$

où λ est la constante de désintégration du radon et t l'intervalle $\theta - \theta_0$.

Nous avons pris pour λ la valeur $0{,}1813\ j^{-1}$, correspondant à la période $T = 3{,}823$ j, déterminée par I. Curie et C. Chamié [6] à la précision de $0{,}5.10^{-3}$.

On obtient ρ avec une incertitude $\Delta\rho$ donnée par la formule :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \lambda . \Delta t + t . \Delta\lambda \qquad \text{avec} \qquad \Delta t = \Delta\theta_0 + \Delta\theta,$$

$\Delta\theta_0$ étant l'incertitude sur θ_0, égale à 2 minutes, et $\Delta\theta$ l'incertitude sur θ.

Les résultats de cette expérience sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Source	t	$\Delta\theta$	ρ	$\Delta\rho$
I	12,029 j	8 min	$0{,}1129_3$	0,00026
II	10,736 j	7 min	$0{,}1427_6$	0,00030
III	12,078 j	8 min	$0{,}1119_3$	0,00026
IV	11,540 j	8 min	$0{,}1234_0$	0,00028

Ces résultats sont en excellent accord, aux erreurs expérimentales près, avec les valeurs trouvées par la première méthode.

Calcul du poids de Ra-élément contenu dans les sources. — L'étalon secondaire de radium utilisé au cours de ce travail a été comparé en 1911 à l'étalon international ancien, à l'aide du grand condensateur du service des mesures du laboratoire Curie. Les conditions de mesure avec cet appareil et avec la chambre d'ionisation employée par nous diffèrent très peu, Le rapport $\frac{I}{I_0}$ des courants d'ionisation produit par le rayonnement γ filtré par 1 cm de Pb, de l'étalon secondaire et de l'étalon international, a été trouvé égal à 0,0828.

Le rapport $\frac{i}{I_0}$ des courants d'ionisation produits par le rayonnement filtré par 1 cm de Pb, de l'une des sources étudiées et de l'étalon international, est égal à $\frac{i}{I} \times 0{,}0828$.

On a, d'autre part :

$$\frac{m}{M_0} = \frac{i}{I_0}(1 - \varepsilon)$$

où $\frac{m}{M_0}$ est le rapport des poids de Ra-élément contenus dans la source étudiée et l'étalon international, et ε un terme correctif calculé de la manière suivante :

L'ampoule de l'étalon international est un tube de verre dont les caractéristiques sont : diamètre intérieur 0,9 mm. épaisseur du verre 0,27 mm. Le sel occupe une longueur totale de 32 mm et remplit presque intégralement l'ampoule.

Lorsque ce tube est posé sur la chambre d'ionisation, son axe est à 0,72 mm de la plaque de Pb. Le film de Cl_2Ra des sources étudiées est seulement à 0,2 mm de la plaque de Pb. Nous avons vu qu'entre 0 et 5 mm la correction de surélévation est de 0,2 p. 100 par millimètre. La correction de surélévation relative de l'étalon par rapport à la source est donc :

$$\varepsilon_1 = 0,2 \text{ p. } 100 \times 0,52 = 0,10 \text{ p. } 100.$$

Le coefficient d'absorption dans le verre des rayons γ étant de 1 p. 100 par millimètre, la correction pour l'absorption des rayons γ de l'étalon dans la paroi de l'ampoule est :

$$\varepsilon_2 = 1 \text{ p. } 100 \times 0,27 = 0,27 \text{ p. } 100.$$

La correction pour l'absorption du rayonnement γ par le sel de l'étalon est plus difficile à évaluer. Prenons pour coefficient d'absorption moyen du sel de Cl_2Ra celui indiqué par Mme Curie dans un article sur les mesures en radioactivité et l'étalon de radium [8] : $\mu = 0,05 \text{ cm}^{-1}$. L'épaisseur moyenne de Cl_2Ra traversée par les rayons γ est calculée comme suit : considérons (fig. 17) une section du tube par un plan perpendiculaire à l'axe. Le rayon Px traverse une épaisseur de sel $r(p, \theta) = p \cos\theta + \sqrt{\rho^2 - p^2 \sin^2\theta}$. La moyenne de $r(p, \theta)$, lorsque θ varie de 0 à 2π et p de 0 à ρ, est :

$$\bar{r} = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} d\theta \cdot \frac{1}{\pi\rho^2}\int_0^{\rho} r(p, \theta) \cdot 2\pi p \, . \, dp = 0,85\,\rho.$$

La correction d'absorption correspondante est $\varepsilon_3 = 0,85\, \rho . \mu$. Pour $\rho = 0,45$ mm et $\mu = 0,05 \text{ cm}^{-1}$, on a $\varepsilon_3 = 0,2$ p 100.

Remarquons que la valeur calculée $\bar{r}$ est en réalité une limite inférieure de l'épaisseur moyenne de Cl_2Ra traversée par les rayons γ. Mais, on peut montrer qu'elle en diffère très peu et, étant donnée la petitesse de l'effet d'absorption, l'approximation que nous avons faite est suffisante.

Finalement, on a $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = 0,6$ p. 100 et il vient :

$$\frac{m}{M_0} = \frac{i}{I_0} \cdot (1\text{-}0,6 \cdot 10^{-2}) = \frac{i}{I} \times 0,0823_0.$$

L'étalon international contenait, en 1911, 16,738 mg de Ra-élément

ce qui donne, en 1953, $M_0 = 16{,}439$ mg, la décroissance étant calculée avec la constante de désintégration $\lambda = 0{,}429 \cdot 10^{-3}$ an^{-1}.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de *m* correspondantes :

Source	I	II	III	IV
$\frac{i}{I}$	$0{,}1128_3$	$0{,}1426_5$	$0{,}1117_5$	$0{,}1234_5$
m	0,1526 mg	0,1930 mg	0,1512 mg	0,1670 mg

Calcul de Z. Précision obtenue. — Désignons par ζ, comme au chapitre IV, le nombre de rayons α émis dans l'angle solide 4π et par seconde, par une source contenant *m* mg de radium-élément. L'activité spécifique du radium Z est égale à $\frac{\zeta}{10^3\, m}$. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Source	I	II	III	IV
ζ	$5{,}5 \cdot 6 . 10^6$	$6{,}972 . 10^{-6}$	$5{,}484 . 10^6$	$6{,}037 . 10^6$
m	0,1526	0,1930	0,1512	0,1670
Z	$3{,}621 . 10^{10}$	$3{,}612 . 10^{10}$	$3{,}627 . 10^{10}$	$3{,}615 . 10^{10}$

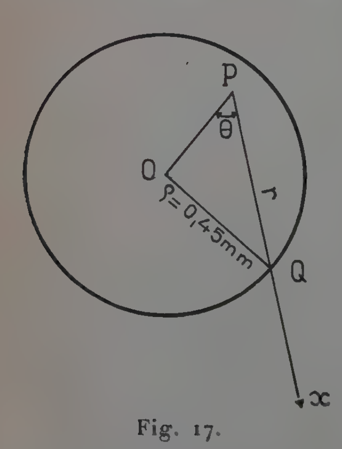


Fig. 17.

La moyenne de ces valeurs est $3{,}619 . 10^{10}$ α/sec/g. L'écart relatif entre les valeurs extrêmes est de 0,42 p. 100, en bon accord avec l'erreur relative probable de 0,3 p. 100 sur chaque valeur de Z, estimée en tenant compte uniquement des erreurs statistiques des mesures de ζ et *m*. La dispersion autour de la moyenne est caractérisée par un écart moyen quadratique relatif égal à 0,16 p. 100.

Pour calculer la précision finalement obtenue, il faut tenir compte des erreurs systématiques :

Erreur sur la définition de l'angle solide du dispositif de mesure du rayonnement α, comprise entre — 0,1 et + 0,36 p. 100.

Erreurs sur les différentes corrections. Elles sont assez difficiles à

préciser, mais on peut admettre raisonnablement qu'elles n'excèdent pas 0,3 p. 100. Au total, la précision obtenue sur la moyenne des valeurs de Z est de 0,7 p. 100. Il faut cependant remarquer que ce calcul ne tient pas compte de l'erreur sur le rapport $\frac{I}{I_0}$ des intensités de l'étalon secondaire et de l'étalon international.

CONCLUSION

La valeur de l'activité spécifique du radium, $Z = 3{,}62.10^{10}$ mg, que nous avons déterminée par la méthode exposée dans le présent mémoire, diffère notablement de la valeur recommandée en 1930 par la Commission internationale des Etalons de Radium, $3{,}70.10^{10}$ α/sec/g [10]. Elle est, par contre, en accord, aux erreurs expérimentales près, avec les plus récentes valeurs publiées, $3{,}65.10^{10}$ α/sec/g [21] et $3{,}61.10^{10}$ α/sec/g [28].

A l'activité spécifique, $Z = 3.62.10^{10}$ α/sec/g correspondent la période $T = 1\,617$ ans et la constante de désintégration $\lambda = 0{,}429.10^{-3}$ an^{-1}.

(Laboratoire Curie. Institut du Radium de Paris)

BIBLIOGRAPHIE

1. B. B. Boltwood. — *Amer. Journ Sci.*, 1911, **25**, 493.
2. B. B. Boltwood, E. Rutherford. — *Phil. Mag.*, 1911, **22**, 586.
3. G. Bouissières, C. Ferradini. — *Anal. Chim. Acta*, 1950, **4**, 610.
4. H. J. J. Braddick, H. M. Cave. — *Proc. Roy. Soc.*, 1928, A **121**, 367.
5. G. H. Briggs. — *Proc. Roy. Soc.*, 1927, A **114**, 313.
6. I. Curie, C. Chamie. — *Journ Phys. Rad.*, 1924, **5**, 238.
7. I. Curie, F. Joliot. — *C. R. Acad. Sc.*, 1928, **187**, 43.
8. Mme P. Curie. — *Journ. Phys. Rad.*, 1912, **2**, 795.
9. Mme P. Curie. — *Traité de radioactivité*, p. 263, Paris. Hermann, 1935.
10. Mme P. Curie, A. Debierne, A. S. Eve, H. Geiger, O. Hahn, S. G. Lind, St. Meyer, E. Rutherford, E. Schweidler. — *Rev. Mod. Phys.*, 1931, **3**, 427.
11. J. Danysz, W. Duane. — *C. R. Acad. Sc.*, 1912, **155**, 500.
12. J. Dewar. — *Proc. Roy. Soc.*, 1910, A **83**, 404.
13. H. Geiger, A. Werner. — *Zeits Phys.*, 1924. **21**, 187.
14. H. Geiger, A. Werner. — *Tätigkeitsber. Phys. Tech. Reichsanstalt*, 1924. 47.
15. E. Gleditsch. — *Amer. Journ. Sci*, 1916, **41**, 112.
16. E. Gleditsch. — *Arch. Math. Naturwidenskab*, 1919, B **36**, nº 1.
17. E. Gleditsch, E. Foyn. — *Amer. Journ. Sci.*, 1932. **24**, 387.
18. E. Gleditsch, E. Foyn. — *Amer. Journ. Sci.*, 1935, **29**, 233.

19. R. Grégoire. — *Ann. Phys.*, 1934, **11**, 161.
20. R. Grégoire. — *Tables de constantes de Physique nucléaire*, Paris, Hermann, 1948.
21. P. Gunther. — *Z. Phys. Chem.*, 1939, A **185**, 367.
22. V. F. Hess. — *Wien. Ber.*, 1912, IIa, **121**, 1419.
23. V. F. Hess, R. W. Lawson. — *Wien. Ber.*, 1918, **127**, 405.
24. D. L. Hufford, B. F. Scott. — In *Transuranium Elements*, II, p. 1149 (édité par Seaborg, Katz, Manning, New-York, Mc Graw-Hill, 1949).
25. H. Jedrzejowski. — *Ann. Phys.*, 1928, **9**, 128.
26. I. Joliot-Curie. — *Les radio-éléments naturels*, Paris, Hermann, 1946.
27. B. Keetman. — *Jahrb. Rad. Elect.*, 1909, **6**, 271.
28. T. P. Kohman, D. P. Ames, J. Sedlet. — In *Transuranium Elements*, II, p. 1675.
29. A. E. Kovarik, N. I. Adams. — *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 718.
30. R. W. Lawson, St. Meyer. — *Wien. Ber.*, 1916, **125**, 723.
31. P. Magnan, D. Blanc, J. F. Detœuf. — *Journ. Phys. Rad.*, 1952, **13**, 661.
32. L. Meitner, W. Orthmann. — *Zeits. Phys.*, 1930, **60**, 143.
33. St. Meyer, E. Schweidler. — *Wien. Ber.*, 1913, **122**, 1091.
34. A. Pages, R. Wahl. — *Journ. Phys. Rad.*, 1954, **15**, 94 A.
35. A. Rogozinski. — *In* « Techniques générales du laboratoire de Physique » (publié sous la direction de J. Surugue, Paris, C. N. R. S., 1950).
36. E. Rutherford. — *Phil. Mag.*, 1914, **28**, 320 ; Note rectificative.
37. E. Rutherford, H. Geiger. — *Proc. Roy. Soc.*, 1908, A **81**, 141.
38. E. Rutherford, H. Geiger. — *Proc. Roy. Soc.*, 1908, **81**, 162.
39. R. K. Swank. — *Ann. Rev. Nuclear Sci.*, 1954, **4**, 141.
40. Wahl. — *Journ. Phys. Rad.*, 1954, **15**, 97 A.
41. F. A. B. Ward, C. E. Wynn-Williams, H. M. Cave. — *Proc. Roy. Soc.*, 1929, A **125**, 713.
42. S. W. Watson, M. C. Henderson. — *Proc. Roy. Soc.*, 1928, A **118**, 318.

PRÉPARATION ET ÉTUDE PAR DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE D'ALLIAGES MÉTALLIQUES EN COUCHES MINCES [1]

Par Pierre MICHEL

SOMMAIRE

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur, soutenue le 11 juillet 1955.

INTRODUCTION

Le but du travail que je vais exposer ci-dessous est l'étude des conditions de préparation d'alliages en couches minces.

Le terme « couches minces » s'applique à des dépôts d'épaisseur généralement inférieure à un micron et pouvant atteindre quelques strates moléculaires seulement.

L'étude de la formation de ces couches d'alliages et de leurs structures présente un double intérêt :

D'une part, au point de vue théorique, leur épaisseur est assez faible pour que certaines propriétés soient différentes de celles du métal massif, ce qui permet d'envisager d'intéressantes conclusions concernant la structure des atomes, leurs liaisons dans l'état solide et leur comportement à la surface de la matière.

D'autre part, les couches minces présentent de nombreuses applications pratiques et on commence à employer les dépôts d'alliages depuis quelques années.

PREMIÈRE PARTIE

MÉTHODE DE PRÉPARATION DES ALLIAGES

Plusieurs méthodes peuvent être envisagées pour la préparation des alliages en couches minces, de quelques centaines à quelques milliers d'angströms d'épaisseur.

I. — L'évaporation de l'alliage déjà préparé.

II. — La formation d'alliages par diffusion :

a) en partant d'une couche double ;

b) par dépôts électrolytiques successifs ;

c) par précipitation d'ions métalliques en solution.

III. — La formation d'alliages par projection cathodique.

IV. — La formation d'alliages par évaporation simultanée des deux métaux.

Les deux premières méthodes ont été étudiées par différents auteurs. Elles ne sont pas générales.

La troisième méthode, qui est celle de la formation d'alliages par projection cathodique, n'a, à ma connaissance, fait encore l'objet d'aucun travail. Son application semble également limitée.

La quatrième méthode, enfin, est une méthode nouvelle que j'ai mise au point.

I. — Préparation de couches minces d'alliages par évaporation de l'alliage.

La vaporisation d'un alliage dépend de deux facteurs importants : la tension de vapeur des constituants et la vitesse d'évaporation.

Les méthodes employées pour la détermination des tensions de vapeur ont été décrites par R. W. Ditchburn et J. C. Gilmour (1941). La tension de vapeur P_μ est liée à l'énergie libre F par la relation :

$$\log P_\mu = 5{,}8808 - \frac{\Delta F}{4{,}574 T} \qquad (1)$$

Ceci permet d'exprimer les pressions de vapeur, en fonction de la température. Pour des valeurs inférieures à 1 mm de mercure, on a la relation :

$$\log P_\mu = A - \frac{B}{T}. \qquad (2)$$

D'autre part, nous pouvons appliquer aux alliages les lois de Raoult relatives à la tonométrie en supposant qu'il s'agisse d'une solution idéale. On a alors :

$$P_a = P_a^0 X_a \qquad P_b = P_b^0 X_b.$$

P_a et P_b désignent les pressions de vapeur des composants *a* et *b* dans le mélange, P_a^0 et P_b^0 les pressions de vapeur des composants *a* et *b* à l'état pur, X_a et X_b les concentrations moléculaires.

Prenons un exemple. Le fer à 1 000° C a une pression de vapeur de 10^{-3} μ tandis que celle du manganèse est d'environ 10 μ. Pour l'alliage à 13 p. 100 de Mn les pressions de vapeur du manganèse et du fer sont respectivement 1 μ et $9 \cdot 10^{-4}$ μ. Le manganèse s'évapore donc mille fois plus vite que le fer.

J'ai observé des phénomènes analogues dans les systèmes argent-zinc, argent-étain et argent-magnésium, ainsi que dans les alliages cuivre-aluminium et cuivre-or. Ces considérations ne s'appliquent évidemment qu'à des évaporations très lentes.

D'autre part, s'il existe dans le système un composé défini, il peut conserver sa structure jusqu'à la température de vaporisation. Néanmoins, la vapeur qu'il produit est entièrement dissociée.

J'ai ainsi étudié la vaporisation du composé $CuAl_2$ contenant en pourcentage atomique 67 p. 100 d'aluminium. Par l'application de la loi de Raoult, et en prenant pour la pression de vapeur de l'aluminium pur : 10 μ à 996° et pour celle du cuivre : 10^{-2} μ à la même température, on trouve dans le cas de cet alliage, une pression partielle :

de l'aluminium de : 3,3 μ
et du cuivre de : $6{,}7 \cdot 10^{-3}$ μ

(Dushmann (1949), p. 747).

La vaporisation de l'aluminium s'effectuerait donc 500 fois plus vite que celle du cuivre.

En fait, j'ai observé toutes les phases du système suivant la vitesse d'évaporation et étudié les films ainsi obtenus à la diffraction électronique.

1) Au début de la vaporisation, ce film donne un diagramme d'aluminium.

2) Une vaporisation rapide à température plus élevée donne une vaporisation de plus en plus importante du cuivre à mesure que la température de la source augmente.

3) La phase γ ne s'est pas formée immédiatement après la vaporisation.

La phase γ doit se former également par diffusion à l'état solide, en fonction du temps. Je l'ai obtenue par vieillissement à température ordinaire, au cours de mes expériences de vaporisation simultanée, pour des couches à composition appropriée.

On voit que l'évaporation d'un alliage dépend de certains facteurs dont la vitesse d'évaporation et l'influence de la matière du récipient, susceptible de former éventuellement un alliage avec l'un ou les deux constituants en abaissant ainsi leur tension de vapeur. Jusqu'à présent, peu d'essais ont été faits sur la vaporisation des alliages et leur tension de vapeur.

L'évaporation des alliages a donné lieu à de nombreux travaux : S. Dushmann (1949) a consacré un chapitre de son livre à cette étude.

K. Hauffe (1940), J. S. Pedder et S. Barratt (1933) ainsi que R. W. Millar (1927) ont étudié les tensions de vapeur de quelques amalgames ; A. Schneider et H. Schmid (1942), celles du zinc dans les laitons ; O. Kubaschewski (1942), les tensions de vapeur des consti-

tuants des alliages plomb-cadmium, plomb-zinc, bismuth-étain et argent-magnésium

J.-J. Trillat et Takahashi (1952) ont fait diverses études sur les dépôts obtenus lors de la vaporisation du composé $CuAl_2$. Ils ont observé une décomposition du composé ; le dépôt obtenu lors de la vaporisation présentait, à la diffraction électronique, un diagramme flou, qui, par vieillissement, redonnait le composé $CuAl_2$.

Ces expériences s'expliquent en supposant le dépôt des deux constituants du composé défini sur les supports et la formation du composé par diffusion à l'état solide.

En opérant de cette façon, c'est-à-dire, en essayant de vaporiser un alliage déjà préparé, on obtient des couches hétérogènes qu'il faut homogénéiser par diffusion. Ces couches auront une structure bien déterminée, le problème se ramène au cas de la vaporisation d'une couche double, étudiée plus loin.

Harris et Siegel (1948) ont évité la vaporisation successive des deux constituants en évaporant presque instantanément des grains d'alliage. Ces grains tombent grâce à un petit tapis roulant directement dans une gouttière en tungstène chauffé. La vapeur ainsi a la même composition que l'alliage massif, et le dépôt obtenu a la même structure que le produit initial. Ils forment des films d'alliages cuivre-zinc, phase α et β, ainsi que quelques-unes des phases du système or-cadmium.

Il semble donc que cette méthode soit la seule possible pour préparer des alliages en couches minces par vaporisation de ceux-ci.

II. — Formation d'alliages par diffusion.

I. Formation d'alliages à partir d'une couche double. — Plusieurs auteurs ont préparé des alliages en couches minces par évaporation successive des deux métaux et en chauffant la couche double, ainsi obtenue, ont formé des alliages. Eisenhaut et Kaupp (1931) ont étudié le système or-cuivre et or-aluminium. A. Boetcher (1942) a formé en couches minces les phases du système binaire Ag-Al par diffusion à haute température. Je citerai également L. H. Germer (1942), H. Raether (1951), S. Ogawa (1952).

Toutes ces expériences ont été effectuées à des températures relativement élevées, généralement au-dessus de 300°, sauf celles de J. Dumond et J. P. Youtz (1940) qui ont déterminé la constante de diffusion de l'or dans le cuivre à 20° dans des couches multiples de ces deux métaux.

Je me suis limité à l'étude de la formation d'alliages à température voisine de 20° C par vaporisation simultanée des deux métaux ou par vaporisation successive.

II. Formation d'alliages par dépôt électrolytique. — Finch et Sun (1936) ont prouvé qu'il y avait formation d'alliages au contact d'une couche de fer déposée par électrolyse sur une plaque d'or. On peut considérer, en opérant de cette façon, que la formation d'alliages est également due à la diffusion, ce qui nous ramène au cas précédent.

III. Formation d'alliages par précipitation d'ions métalliques en solution. — Finch et Sun (1936) ont également prouvé que le déplacement du platine par le cuivre ou l'argent dans une solution contenant des ions de cet élément produisait des alliages des systèmes platine-cuivre et platine-argent. Les diagrammes de diffraction obtenus montraient la structure cubique à faces centrées des métaux purs avec un paramètre intermédiaire.

III. — Formation d'alliages par projection cathodique.

La projection cathodique a fait l'objet de nombreux travaux, Aron (1946) ; mais jamais on n'a essayé de préparer des alliages de cette façon. Il serait peut-être possible de les préparer à partir d'une cathode en alliage ou de deux cathodes formées de métaux différents.

Cette méthode présente l'inconvénient de donner des dépôts contenant des gaz occlus. De plus, le dépôt ne peut être formé sur un film de collodion qui se décompose, par suite de l'élévation de température.

IV. — Formation d'alliages par évaporation simultanée des deux métaux.

Le mélange de deux vapeurs métalliques pures peut donner des alliages par condensation sur un support. Pour le vérifier, j'ai monté, dans une cloche à vide de grand diamètre, deux sources de vapeurs métalliques pures, formées de deux filaments distincts qui chauffent les deux métaux étudiés. Dans une opération préliminaire, le chauffage des deux filaments est réglé de façon à permettre aux deux métaux de se vaporiser approximativement avec la même vitesse. Au-dessus des deux sources est disposée une surface servant à recueillir les films métalliques.

L'examen des films ainsi obtenus montre la formation d'alliages même dans le cas où les métaux constituants ont des tensions de vapeur très différentes à la même température. C'est donc une méthode générale de préparation d'alliages en couches minces que je vais étudier plus à fond.

*
* *

a) **Généralités.** — La vaporisation se fait dans un vide tel que le libre parcours moyen des atomes métalliques dépasse largement la distance source-préparation. On admet généralement (Ranc, 1952) qu'il faut avoir :

$$l = 10\mathrm{E}. \qquad (1)$$

l = libre parcours moyen ;
E = distance source-préparation ;
l est donné en fonction de la pression résiduelle p dans la cloche à vaporisation par la formule :

$$p = \frac{\mathrm{T}k}{-8{,}81\sigma^2} \qquad (2)$$

où T = la température absolue ;
k = la constante de Boltzmann ;
σ = le diamètre de la sphère de protection des particules.

En prenant, par exemple, E = 20 cm, la pression correspondant à $l = 200$ cm, est de 10^{-5} mm de mercure.

Pratiquement, j'opère dans un vide de cet ordre de grandeur.

Seule est utilisée la projection thermique, car ce procédé possède les avantages suivants :

1° le dépôt est effectué dans un vide poussé ; on évite ainsi toute contamination de la couche par le gaz résiduel ;

2° les expériences sont facilement reproductibles, car il y a peu de paramètres en présence ;

3° Il est possible d'étalonner les sources et de connaître ainsi la quantité de matière déposée en fonction du temps, pour un courant de chauffage déterminé. On peut calculer de cette façon l'épaisseur théorique de la couche vaporisée. Les métaux vaporisés ont en effet très souvent des densités différentes de celles du métal massif. Or, l'épaisseur apparente de la couche est moins intéressante à connaître que le nombre d'atomes par unité de surface ;

4° c'est la méthode qui permet le plus facilement d'effectuer un mélange des vapeurs métalliques pures.

J'admets les hypothèses suivantes :

1° l'évaporation se produit dans tout l'espace entourant le filament, dans le cas d'une goutte de métal tenant à ce dernier par capillarité, c'est-à-dire, dans 4π stéradians. Dans le cas de l'évaporation à partir d'un ruban plan, elle a lieu dans 2π stéradians ;

2° la quantité de matière déposée varie en raison inverse du carré de la distance ;

3° la source peut être considérée comme étant ponctuelle ;

4° tous les atomes vaporisés se condensent.

La température de la source doit être assez élevée pour satisfaire à

ces conditions. J. B. Strong (1939) recommande une température qui permette d'atteindre une pression de vapeur de 10 microns. Si la température est trop élevée, le dépôt obtenu est spongieux et n'adhère pas au verre. D'autre part, le métal ne doit pas contenir de gaz dissous ; si la pression de gaz résiduels atteint quelques microns, le dépôt n'a qu'une adhésion très faible. Strong (1931) et Cartwright (1932) ont effectué de nombreux travaux sur la vaporisation des métaux, et notamment sur l'aluminure.

b) Appareillage. — L'installation a été entièrement construite au laboratoire. J'ai utilisé des pompes à grand débit afin de maintenir la pression constante pendant les vaporisations. Le vide préliminaire est effectué par une pompe à palettes, le vide secondaire par une pompe à diffusion de silicone. Un piège évite l'introduction de vapeurs de silicone dans la cloche. Les différentes parties sont reliées par des joints toriques en caoutchouc. La cloche à vaporisation a un diamètre intérieur de 36 cm et une hauteur de 40 cm environ. Un réservoir à vide de 4 litres est placé entre la pompe préliminaire et la pompe à diffusion. La plaque sur laquelle repose la cloche est percée de six ouvertures, afin de permettre l'installation intérieure de dispositifs nécessaires. Deux ouvertures sont utilisées pour le passage des tiges supportant les filaments ; ces tiges servent également à amener le courant, l'autre pôle étant à la masse. Une ouverture sert à la jauge magnétique à vide. Les trois autres ouvertures sont utilisées pour différents dispositifs, pour l'installation d'une jauge à ionisation servant à étalonner la jauge magnétique, ou pour le passage d'un thermo-couple, par exemple.

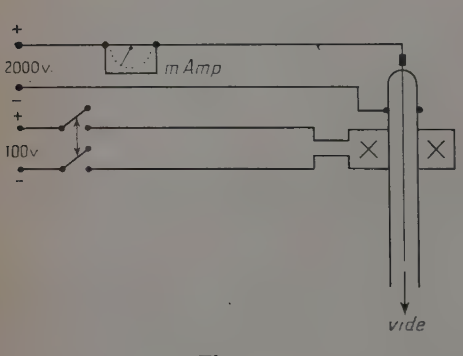


Fig. 1.

La jauge magnétique a également été réalisée au laboratoire (voir fig. 1). Elle est formée d'un tube en cuivre rouge soudé à une demi-sphère de cristal ; celle-ci est traversée par une tige placée dans l'axe du tube. On applique une tension continue de quelques milliers de volts entre ces deux électrodes.

L'anode est l'électrode axiale. Une bobine d'excitation de haut-parleur traversée par un courant d'une dizaine de milliampères est placée sur le tube, de façon à produire un champ magnétique axial. Un milli-

ampèremètre mesure le courant de décharge dans le tube. De cette façon, il permet de repérer le vide à l'intérieur de la cloche. Cette jauge a deux sensibilités. Entre 1 et 10^{-3} mm Hg, on mesure le courant de décharge sans appliquer le champ magnétique ; entre 10^{-3} et 10^{-5} mm Hg, on branche la bobine. Le champ magnétique a pour effet d'augmenter le parcours des électrons enroulant ceux-ci autour de la tige centrale. La probabilité des chocs ionisants est augmentée, d'où entretien de la décharge (voir fig. 2).

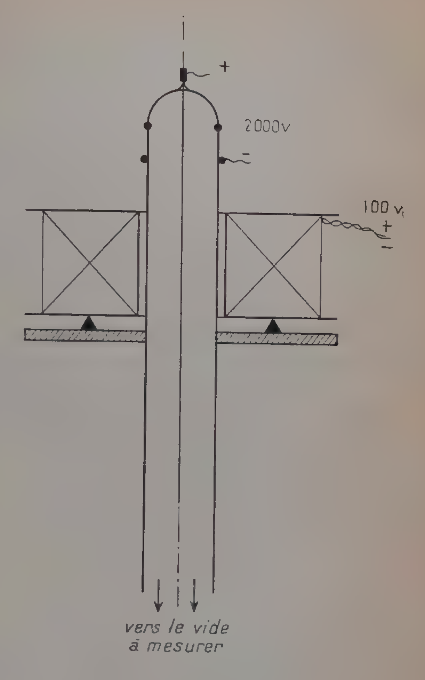


Fig. 2.

Les deux filaments, sources de vapeurs métalliques pures, sont placés à environ 10 cm l'un de l'autre. Une plaque d'aluminium forme écran, empêche la contamination mutuelle des deux filaments. Les supports de préparations, grilles recouvertes de collodion, plaques de verre ou lames de clivages de cristaux, sont disposés sur une surface placée au dessus des deux filaments. Cette surface a une forme convexe et est disposée de telle sorte que ses extrémités ne reçoivent la vapeur que d'une seule source ; on obtient toutes les concentrations relatives entre ces deux domaines. P. Michel (1952) (voir fig. 3).

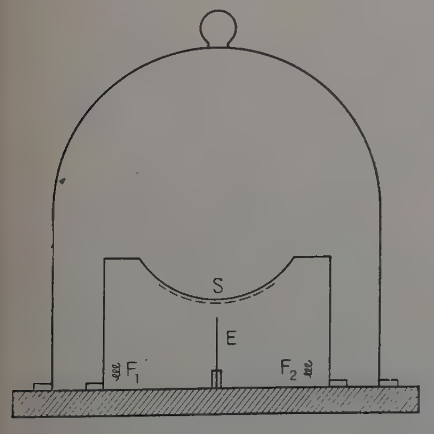


Fig. 3.

J'ai pu obtenir ainsi, par une seule opération, toutes les concentrations d'un système binaire.

Cette méthode m'a été indiquée par M. Forrer, que je tiens à remercier sincèrement.

DEUXIÈME PARTIE

MÉTHODE D'ÉTUDE DES ALLIAGES

Les couches minces que j'ai obtenues ont été étudiées par diffraction électronique au moyen d'un appareillage réalisé entièrement au laboratoire.

Appareillage. Source d'électrons. — Deux types de sources utilisées dans les appareils à diffraction d'électrons :

1° les cathodes à gaz qui ont l'avantage de donner un faisceau plus monochromatique et une source plus fine. Cependant, leur réalisation nécessite un vide bien défini, et, par conséquent, une fuite réglée pour chaque débit et chaque potentiel accélérateur ;

2° les cathodes thermoioniques : le réglage de l'intensité du faisceau est beaucoup plus facile dans ce cas, elle se fait en effet simplement par le rhéostat de chauffage du filament.

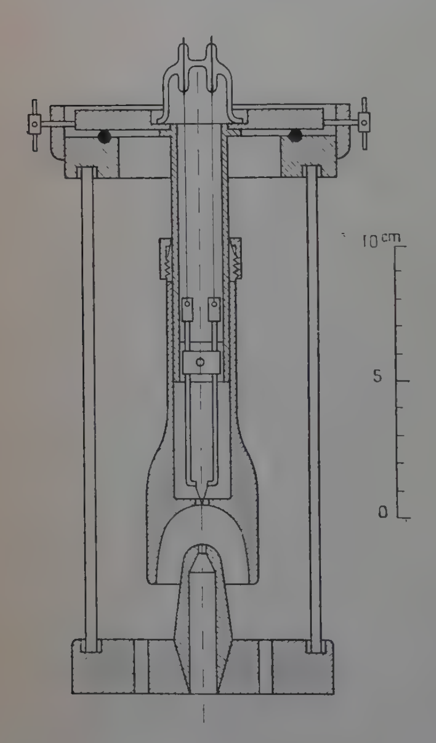


Fig. 4.

C'est cette dernière solution que nous avons adoptée en réalisant un canon à électrons inspiré des travaux de Pierce (1940).

J'ai cherché à réaliser des électrodes dont la forme serait aussi voisine que possible de la disposition théorique indiquée par cet auteur de façon à obtenir un faisceau d'électrons intense et fin. Il en résulte que contrairement aux dispositifs utilisés dans les appareils similaires, la cathode entoure l'anode. La surface émissive devrait théoriquement coïncider avec la cathode ou

équipotentielle zéro, mais pour des raisons pratiques nous nous sommes servis d'un filament en épingle à cheveux (voir fig. 4, schéma de la cathode).

L'appareil à diffraction a été réalisé entièrement en laiton. Il a été inspiré par l'appareil de Finch (1941), dont il diffère par la cathode et l'emploi de joints Wilson à la place de rodages.

Un châssis photographique utilise une plaque 9 × 12 dont les deux moitiés peuvent être exposées successivement de façon à permettre l'étalonnage de l'appareil (voir fig. 5).

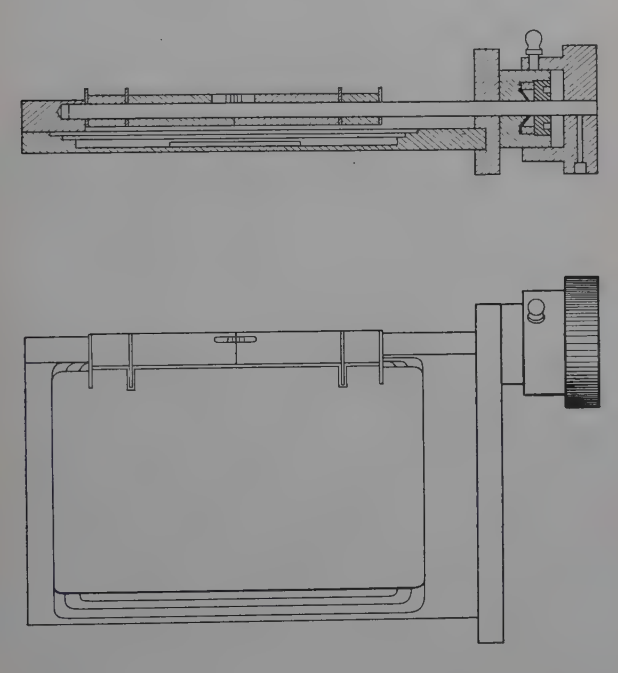


Fig. 5.

L'installation à vide comporte une pompe à palettes pour le vide primaire et une pompe moléculaire à disque grand débit (env. 30 litres à la seconde) pour le vide secondaire. J'ai employé une pompe moléculaire de préférence à une pompe à diffusion pour éviter, sans utiliser de piège, toute contamination de l'intérieur de l'appareil par les vapeurs de cette dernière. Un réservoir et une jauge, servant à mesurer le vide, complètent le dispositif.

TROISIÈME PARTIE

RÉSULTATS

Dans cette partie, je décrirai les résultats obtenus en étudiant les systèmes binaires suivants : Ag-Mg, Ag-Zn, Ag-Sn, Au-Cu, Cu-Al.

Les couches minces d'alliages ont été préparées suivant la méthode décrite dans la première partie et étudiées par diffraction électronique. Pour chaque système, j'ai étudié la formation des alliages par vaporisation simultanée, puis par vaporisation successive.

I. Système Ag-Mg. — Les alliages formés ont des compositions allant de l'argent pur au magnésium pur et ont donné les diagrammes suivants :

a) Vaporisation simultanée. — P. Michel (1951) (voir tableau I).

I) Ag cube à faces centrées : $a = 4{,}08$.

Le paramètre de l'argent pur mesuré est de $a = 4{,}08$ en bon accord avec les mesures faites aux rayons X qui donnent $a = 4{,}078$.

II) Le diagramme montre simultanément les raies de la phase α et deux raies de la phase β (100) (211).

Phase α, cubes à faces centrées : $a = 4{,}15$.

Phase β, cubes centrés : $a = 3{,}30$.

Le diagramme de la phase β présente spontanément une structure ordonnée (type CsCl).

III) *Phase β, cubes centrés* : $a = 3{,}34$.

IV) *Phase δ, hexagonale* : $a = 3{,}20$; $c = 5{,}20$. — Le diagramme relatif aux alliages ayant la composition de la phase δ est identique au diagramme du magnésium pur. Je n'ai pu mettre en évidence aucune variation de paramètre.

V) *Magnésium hexagonal compact* : $a = 3{,}20$; $c = 5{,}20$.

b) Vaporisation successive. — P. Michel (1952) (voir tableau II).

Les diagrammes obtenus montrent les spectres des deux métaux purs sans aucune raie d'alliage. L'intensité relative des deux spectres est fonction de la distance du support aux deux sources. Un diagramme obtenu pour 50 p. 100 de chaque métal présente les raies correspondant aux réseaux suivants :

Mg hex. compact : $a = 3{,}20$; $c = 5{,}20$.

Ag cube à faces centrées : $a = 4{,}08$.

Tableau I

I. — *Système* Ag-Mg.

a) *Vaporisation simultanée.*

(*pqr*)	*d* (mes.)	*d* (calc.)	Int.
I. Argent c. f. c. $a = 4,08$			
111	2,358	2,358	TF
200	2,046	2,042	F
220	1,448	1,442	F
311	1,232	1,232	F
222	1,197	1,197	tf
331	0,941	1,938	m
420	0,913	0,913	m
422	0,833	0,833	f
511, 533	0,786	0,786	F
531, 600, 443	0,687	0,687	m
II. Phase α c. f. c. $a = 4,15$ et phase β = c. c. $a = 3,30$			
110 (*)	3,303	3,300	tf
111	2,382	2,395	TF
200	2,067	2,072	F
220	1,472	1,468	m
211 (*)	1,353	1,349	f
311	1,248	1,250	m
420	0,934	0,929	m
(*) Phase β.			
III. Phase β c. c. $a = 3,34$			
100	3,355	3,340	m
110	2,392	2,362	TF
111	1,920	1,929	f
200	1,665	1,670	m
210	1,503	1,493	m
211	1,369	1,364	F
220	1,173	1,180	f
221, 300	1,106	1,112	tf
310	1,058	1,056	f
321	0,894	0,893	m
IV. Phase δ hexagonale $a = 3,20$, $c = 5,20$			
100	2,785	2,775	F
002	2,605	2,600	m
101	2,435	2,435	TF
102	1,899	1,898	m
110	1,602	1,603	F
103	1,472	1,470	m
200	1,383	1,388	f
112	1,367	1,362	m
201	1,346	1,339	m
202	1,232	1,225	f
104	1,182	1,179	f
203	1,087	1,085	m
121	1,028	1,029	m
114	0,977	1,010	f
204	0,952	0,947	tf
300	0,928	0,926	f
123	0,902	0,900	f
302	0,873	0,873	f
124	0,818	0,814	tf
220	0,803	0,802	tf
116	0,764	0,763	m
V. Magnésium $a = 3,20$, $c = 5,20$			
100	2,775	2,775	F
002	2,6[illegible]9	2,600	m
101	2,445	2,435	TF
102	1,902	1,898	m
110	1,614	1,603	F
103	1,467	1,470	m
200	1,378	1,388	f
201	1,347	1,339	m
202	1,224	1,225	f
104	1,17[illegible]	1,179	f
203	1,088	1,085	f
121	1,037	1,029	f
114	0,980	1,010	f
204	0,9[illegible]2	0,947	tf
300	0,926	0,926	f
123	0,900	0,900	f
302	0,870	0,873	f
116	0,766	0,763	m

TABLEAU II

b) *Vaporisation successive.*

Mg hex. compact : $a = 3{,}20$, $c = 5{,}20$		Ag cube à faces centrées : $a = 4.08$		
(*pqr*) (Mg)	(*pqr*) (Ag)	*d* (mes.)	*d* (calc.)	Int.
100		2,776	2,775	F
002		2,609	2,609	m
101		2,435	2,445	TF
	111	2,358	2,358	TF
	200	2,046	2,042	F
102		1,900	1,902	m
110		1,602	1,603	F
103		1,474	1,470	m
	220	1,445	1,442	F
200		1,385	1,388	f
201		1,341	1,339	m
	311	1,235	1,232	F
202		1,230	1,225	f
	222	1,196	1,197	tf
104		1,180	1,179	f
203		1,087	1,085	f
121		1,029	1,029	f
114		1,010	1,010	f
	331	0,937	0,938	m

II. Système Ag-Zn. — J'ai obtenu les diagrammes suivants :

a) VAPORISATION SIMULTANÉE (voir tableau III).

Le paramètre de l'argent pur est d'après les mesures aux rayons X $a = 4{,}078$. Il diminue jusqu'à $a = 4{,}005$ pour la phase α saturée en Zn. Mes mesures n'étant précises qu'à 2 p. 100, il ne m'est pas possible de mettre en évidence cette phase. La couche métallique étant mal cristallisée, elle présente des raies floues. Les clichés obtenus me donnaient un paramètre supérieur.

I) *Phase α, cubes à faces centrées :* $a = 4{,}10$.

II) *Phase β', cube centré :* $a = 3{,}16$. — Le domaine du diagramme d'équilibre pour cette concentration présente, en fonction de la température, trois phases β, β' et ξ correspondant à la composition Ag-Zn. La phase β présente une structure cubique centrée (type αW) $a = 3{,}16$. Les atomes de Ag et Zn étant distribués au hasard, cette phase n'est stable qu'à haute température. Elle se transforme même pour l'alliage massif, par refroidissement aussi bien que par trempe en la phase β'.

TABLEAU III

II. — *Système* Ag-Zn.

a) *Vaporisation simultanée.*

(*pqr*)	*d* (mes.)	*d* (calc.)	Int.	(*pqr*)	*d* (mes.)	*d* (calc.)	Int.
I. Phase α c. f. c. $a = 4{,}10$				IV. Phase δ ($AgZn_3$) h. c. $a = 2{,}81$, $c = 4{,}42$			
111	2,368	2,365	TF	100	2,440	2,435	F
200	2,058	2,048	F	002	2,32	2,220	F
220	1,448	1,448	F	101	2,138	2,125	F
311	1,240	1,236	m	102	1,649	1,640	f
331	0,942	0,942	m	103	1,270	1,260	tf
II. Phase β′ c. c. $a = 3{,}16$				200	1,222	1,220	f
100	3,161	3,160	f	112	1,183	1,186	f
110	2,232	2,232	F	202	1,070	1,066	tf
111	1,823	1,824	tf	203	0,930	0,938	f
200	1,572	1,579	m	V. Phase ε h. c. $a = 2{,}659$, $c = 4{,}936$			
210	1,407	1,413	m	002	2,462	2,468	f
211	1,288	1,288	f	100	2,320	2,303	F
220	1,112	1,126	tf	101	2,088	2,087	TF
310	0,997	0,999	tf	102	1,677	1,684	m
311	0,943	0,953	f	110	1,325	1,329	TF
222	0,908	0,912	m	112	1,165	1,170	m
320	0,874	0,877	tf	200	1,154	1,151	m
321	0,838	0,849	f	201	1,118	1,120	m
400	0,783	0,788	f	202	1,030	1,040	tf
322	0,767	0,767	f				
332	0,670	0,673	m				
III. Phase γ (Ag_5Zn_8) $a = 9{,}33$ type Cu_5Zn_8							
$p^2+q^2+r^2$	—	—	—				
6	3,800	3,809	tf				
12	2,695	2,693	f				
18	2,200	2,200	F				
22	1,983	1,989	f				
24	1,910	1,904	tf				
26	1,830	1,830	tf				
36	1,562	1,554	F				

Celle-ci correspond à la phase β ordonnée : cube simple (type CsCl) $a = 3{,}16$. Elle constitue une surstructure. Je n'ai jamais pu mettre en évidence la phase ξ ; les alliages correspondant à cette composition présentaient toujours la phase β′ avec un paramètre en accord avec sa valeur trouvée aux rayons X. A 270°, cette phase se transforme en une

phase hexagonale à grande maille ξ qui est la seule phase stable à température ordinaire. Néanmoins, je n'ai jamais pu l'observer même après un vieillissement de plusieurs mois à température ordinaire.

III) *Phase* γ : Ag_5Zn_8 : $a = 9,33$ (type Cu_5Zn_8). — Je n'ai jamais observé la phase γ dès la vaporisation terminée. Quelques heures après, l'alliage ayant la composition convenable présente un mélange de la phase β′ et de la phase δ. Après un repos de quelques semaines à température ordinaire, les premières raies de la phase γ commencent à apparaître ; enfin, un cliché obtenu environ trois mois après la vaporisation montre nettement les sept premières raies de cette phase. Leurs intensités relatives sont en bon accord avec celles trouvées par Westgren et Phragmen (1925).

IV) *Phase* δ : $AgZn_3$: $a = 2,81$; $c = 4,42$ *hexagonale compacte.* — La phase δ apparaît toujours. On l'observe immédiatement après la vaporisation. Les paramètres sont en bon accord avec les valeurs déterminées par d'autres auteurs, A. Westgren et G. Phragmen (1925).

V) *Phase* ε : *hexagonale compacte* : $a = 2,659$; $c = 4,936$. — Les diagrammes obtenus pour les alliages ayant la composition de la phase ε sont identiques à ceux donnés par le zinc pur. Je n'ai pas pu mettre en évidence une variation de paramètres.

b) Vaporisation successive.

Les diagrammes donnés par vaporisation successive, c'est-à-dire, en vaporisant sur une première couche d'un métal une deuxième couche formée par la vaporisation d'un autre métal, laissent apparaître les spectres des mêmes alliages que ceux obtenus par vaporisation simultanée. Ce résultat est dû à la constante de diffusion du zinc dans l'argent qui a une valeur élevée à température ordinaire. Les alliages sont pratiquement formés après un vieillissement de quelques heures à température ambiante.

Les vaporisations effectuées sur des supports de NaCl semblent favoriser la formation des alliages. Dans ces cas, les diagrammes indiquent les orientations préférentielles.

III. Système argent-étain.

a) Vaporisation simultanée. — P. Michel (1952) (voir tableau IV). J'ai observé les phases suivantes :

I) *Phase* α, *cube à faces centrées :* $a = 4,15$.

II) Le diagramme d'équilibre du système présente ensuite deux phases ayant des structures très voisines (O. Nial, A. Almin, A. Westgren, 1931) :

1) la phase ε hexagonale compacte : $a = 2,95$; $c = 4,77$;
2) la phase ε′ orthorhombique : $a = 2,99$; $b = 5,15$; $c = 4,77$.



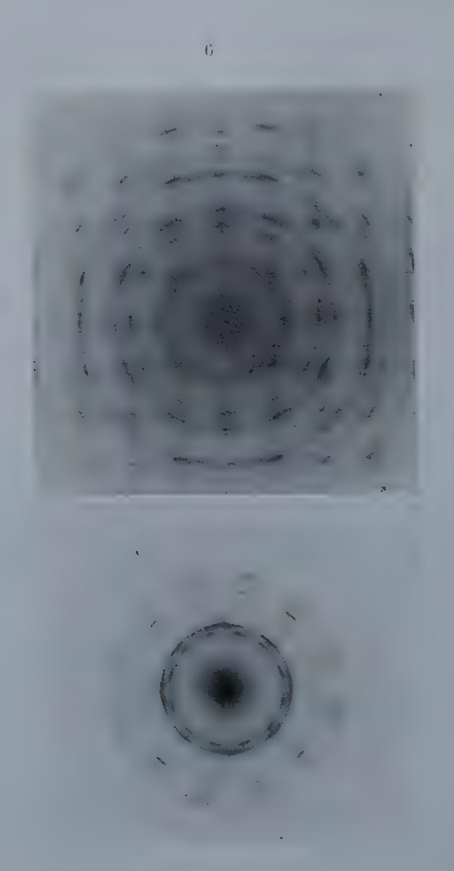
1. Phase β'.
2. Phases β' et δ.
3. Phase γ.
4. Phase δ.
5. Phase ε.

Clichés de diffraction électronique donnés par des alliages formés par vaporisation successive ou par vaporisation simultanée de l'argent et du zinc.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

Annales de Physique
13e Série, t. 1 (Juillet-Août 1956).

6



7

6. Phase α orientée. 7. Phase δ orientée.

Clichés de diffraction électronique donnés par des films d'alliages formés par vaporisation successive d'argent et de zinc sur un clivage de sel gemme.

MASSON et Cie, ÉDITEURS

Tableau IV

III. — *Système Etain-Argent.*

a) *Vaporisation simultanée.*

I. Phase α c. f. c. $a = 4{,}15$

(pqr)	d (mes.)	d (calc.)	Int.
111	2,395	2,395	TF
200	2,070	2,075	F
220	1,472	1,466	F
311	1,251	1,251	F
222	1,195	1,195	f
331	0,956	0,953	m
420	0,932	0,928	m
422	0,837	0,848	f
333	0,797	0,798	f

II. Phase ε orthorh. $a = 2{,}09$, $b = 5{,}15$, $c = 4{.}77$

(pqr)	d (mes.)	d (calc.)	Int.
110 020	2,585	2,585 2,575	F
002	2,385	2,385	F
111 021	2,255	2,273 2,265	TF
112 022	1,748	1,753 1,750	
200	1,485	1,495	m
130	1,472	1,488	f
113 023	1,538	1,355 1,353	m
220 040	1,294	1,293 1,287	tf
202 132	1,266	1,266 1,263	m
221 041	1,248	1,247 1,243	m
222 042	1,142	1,135 1,133	tf
114 024	1,082	1,083 1,082	tf
223 043	1,005	1,023 1,001	tf

III. Phase δn quadratique $a = 5{,}818$, $c = 3{,}174$

(pqr)	d (mes.)	d (calc.)	Int.
200	2,893	2,909	F
101	2,790	2,782	F
220	2,065	2,057	m
121	2,008	2,012	TF
301	1,643	1,655	m
112	1,482	1,484	m
231	1,438	1,438	m
202	1,398	1,393	f
141	1,280	1,289	
132	1,199	1,203	m
501 341	1,092	1,092	m
103 332	1,035	1,041 1,038	f
440 251	1,024	1,028 1,023	f
123	0,978	0,981	f
303	0,924	0,928	f
152	0,922	0,926	m
233	0,883	0,885	f
451	0,870	0,875	tf
352	0,846	0,847	tf
631	0,839	0,838	f

La phase orthorhombique peut être considérée comme de structure hexagonale légèrement déformée. En effet, le rapport a/b est de 1/1,723 au lieu de 1/1,732 correspondant à un réseau hexagonal. Cette différence est trop faible pour pouvoir être mise en évidence d'une manière certaine par mes mesures.

Il semble, par contre, que ce soit la phase ε' qui prédomine dans les alliages que j'ai préparés.

L'argent ne présente aucune solubilité dans l'étain. On n'observe pour ce dernier aucune variation de paramètre. Le diagramme que j'ai obtenu est celui du métal pur.

III) Sn *quadratique :* $a = 5{,}818$; $c = 3{,}174$.

b) Vaporisation successive. — J'ai toujours obtenu les alliages par vaporisation successive. Ce résultat est dû à la valeur élevée de la constante de diffusion de l'étain dans l'argent.

IV. Système cuivre-aluminium (voir tableau V).

a) Vaporisation simultanée. — P. Michel (1953).

I) *Phase* β (Cu_3Al), *cubique centrée :* $a = 2{,}94$. — La vaporisation simultanée me donne également des alliages pour ce système. J'ai principalement étudié le domaine de la phase β. Cette phase semble d'ailleurs prédominer et se forme très facilement dans mes conditions d'expériences. Par ailleurs, elle évolue à température ordinaire. Les raies deviennent de plus en plus fines et, après un séjour d'un mois dans le vide, des raies sont apparues que j'ai attribuées à la surstructure de cette phase.

II) *Phase* β (Cu_3Al), *ordonnée, cubique à faces centrées :* $a = 5{,}85$ (type Fe_3Al).

III) *Phase* γ *cubique simple* (Cu_9Al_4) *:* $a = 8{,}70$. — J'ai remarqué que les couches d'alliages ayant la composition voulue et qui ont vieilli sur des supports de NaCl présentent le diagramme de la phase.

b) Vaporisation successive.

Cuivre, cube à faces centrées : $a = 3{,}66$.

Aluminium, cube à faces centrées : $a = 4{,}12$.

Dans ces conditions, j'ai toujours observé, par diffraction électronique, les diagrammes des métaux purs.

Immédiatement après la vaporisation, les diagrammes présentent des raies relativement floues. Par vieillissement à température ambiante, les raies s'affinent, prouvant ainsi une recristallisation, sans toutefois présenter des spectres d'alliages.

V. Système cuivre-or (Solution solide continue) (voir tableau VI). Ce système ne forme pas de composés définis. Les alliages ont tous

Tableau V

IV. — *Système Cuivre-Aluminium.*

a) *Vaporisation simultanée.*

(*pqr*)	*d* (mes.)	*d* (calc.)	Int.
I. Phase β (Cu_3Al) c. c. $a = 2,94$			
110	2,085	2,080	TF
200	1,478	1,472	m
211	1,200	1,202	F
220	1,036	1,038	f
310	0,932	0,930	tf
321	0,778	0,787	tf
II. Phase β (Cu_3Al) ordonnée c. f. c. $a = 5,85$ type Fe_3Al			
$p^2+q^2+r^2$	—	—	—
3	3,420	3,390	m
8	2,080	2,064	TF
11	1,788	1,764	f
16	1,452	1,462	f
20	1,290	1,308	tf
24	1,185	1,192	F
27	1,115	1,125	f
40	0,922	0,924	
III. Phase γ c. s. (Cu_9Al_4) $a = 8.70$			
6	3,52	3,55	f
9	2,862	2,90	tf
14	2,315	2,322	tf
18	2,05	2,05	TF
24	1,778	1,775	m
36	1,445	1,450	m
46	1,292	1,2[illegible]2	tf
48	1,263	1,256	m
54	1,176	1,183	F
62	1,098	1,105	f
64	1,080	1,086	F
72	1,046	1,050	m
90	0,910	0,9[illegible]8	tf
108	0,833	0,835	m
114	0,818	0,814	m

b) *Vaporisation successive.*

(*pqr*)	*d* (mes.)	*d* (calc.)	Int.
Cuivre c. f. c. $a = 3,66$ — Aluminium c. f. c. $a = 4,12$ (*)			
111 (*)	2,373	2,372	F
111	2,133	2,110	TF
200 (*)	2,08	2,056	f
200	1,835	1,830	F
220 (*)	1,454	1,453	m
220	1,292	1,293	F
311 (*)	1,243	1,240	f
311	1,108	1,103	F
222	1,062	1,056	f
331	0,847	0,840	m
420	0,818	0,818	m
422	0,747	0,747	f
511 / 333	0,703	0,704	f

(*) Aluminium.

une structure cubique à faces centrées avec un paramètre variant d'une façon continue de 4,07 (Au) à 3,607 (Cu). Les paramètres suivants m'ont prouvé la formation d'alliages de compositions différentes.

Tableau VI

V. — *Système Cuivre-Or.*

(*pqr*)	*d* (mes.)	*d* (calc.)	Int.
	I. $a = 3,607$		
111	2,0[illegible]5	2,085	TF
200	1,805	1,805	F
220	1,278	1,275	F
311	1,092	1,087	f
222	1,042	1,042	f
331	0,834	0,828	m
420	0,807	0,808	m
422	0,739	0,739	f
333	0,698	0,695	f
	II. $a = 3,78$		
111	2,190	2,180	TF
200	1,887	1,892	F
220	1,336	1,338	F
311	1,137	1,138	F
222	1,092	1,092	f
331	0,872	0,868	m
420	0,848	0,847	m
	III. $a = 4,02$		
111	2,335	2,325	TF
200	2,010	2,010	F
220	1,412	1,423	F
311	1,220	1,215	F
222	1,165	1,162	F
	IV. $a = 4,075$		
111	2,567	2,355	TF
200	2.043	2,035	F
220	1,443	1,440	F
311	1,234	1,228	F
222	1,182	1,176	f
331	0,941	0,935	m
420	0,910	0,912	m
422	0,834	0,832	f
511	0,783	0,784	f

Vaporisation successive. — Par vaporisation successive, j'ai toujours obtenu des diagrammes présentant simultanément les spectres des deux métaux purs ; ce qui avait déjà été signalé par Eisenhaut et Kaupp (1931).

QUATRIÈME PARTIE

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Dans cette partie, je traiterai séparément la vaporisation simultanée et la vaporisation successive.

I. Vaporisation simultanée. — Pour tous les systèmes étudiés, un mélange des vapeurs des constituants donne des alliages. Les alliages

ainsi formés ont des couches de quelques centaines d'angströms d'épaisseur et les mêmes structures que celles données aux rayons X par les alliages massifs.

Il semble, par contre, que les phases peuvent prendre naissance dans des domaines dont les limites de composition sont différentes de celles généralement observées, mais il est impossible de l'affirmer avec certitude, étant donné que l'on ignore la composition exacte de l'alliage formé.

Cette hypothèse toutefois semble être étayée par les faits suivants :

a) dans les conditions de mes expériences, j'obtiens toujours les phases simples du système, à l'exclusion des autres;

b) le système Ag-Mg présente, immédiatement après la vaporisation, toutes les phases à l'exclusion de la phase γ. D'autre part, de nombreux diagrammes montrent simultanément la phase β et la phase δ. Il semble donc que ces deux phases aient une limite commune avec un domaine où elles coexistent ;

c) dans le système Ag-Zn la phase γ n'apparaît qu'après un vieillissement de plusieurs jours à température ambiante. Les alliages qui ont la composition de cette phase présentent simultanément les phases β et δ immédiatement après la vaporisation.

Le tableau suivant donne les phases observées après la vaporisation simultanée :

TABLEAU VII

Ag-Mg	α	β		δ
Ag-Sn	α		ε'	
Ag-Zn		β'	γ (*)	δ
Cu-Al		β', $\beta_{ord.}$ (*)	γ (*)	
Cu-Au	Solution solide continue			

(*) Observé après vieillissement

II. Vaporisation successive. — Alors que les systèmes Ag-Mg, Cu Al et Cu-Au ne forment pas d'alliages par vaporisation successive, les systèmes Ag-Zn et Ag-Sn en donnent spontanément. Ceci est dû, à mon avis, à la différence de mobilité des atomes considérés. J'ai cherché à expliquer ces résultats en me basant sur les nombreux travaux

antérieurs relatifs à la diffusion dans l'état solide, ainsi que sur les valeurs expérimentales de ces coefficients de diffusion.

Le coefficient de diffusion est défini par l'équation de Fick. Considérons un milieu présentant un gradient de concentration ayant partout même orientation parallèle à l'axe OX. D'après la première loi de Fick, la quantité de matière « q » qui diffuse pendant l'unité de temps à travers une section unité, est proportionnelle au gradient de concentration $\frac{dc}{dx}$ à cet endroit :

$$q = - D \frac{dc}{dx} .$$

Le coefficient de proportionnalité D est appelé coefficient de diffusion. L'expression $\frac{dc}{dx}$ est précédée du signe moins car le flux de matière et le vecteur gradient de concentration sont de signe opposé.

Les différentes interprétations de cette équation sont variables suivant que l'on considère D indépendant ou non de la concentration. Les dimensions de la constante de diffusion dans le système C. G. S. sont (cm^2/sec^{-1}).

Pour l'interprétation de mes résultats, j'ai utilisé la formule suivante. donnée par Seith (1939) :

$$D = \frac{X^2}{2t} .$$

X = pénétration moyenne des atomes diffusants ;
t = temps de seconde.

Cette formule qui est écrite pour la diffusion des gaz ne donne ici que des résultats approximatifs, mais suffisants pour décrire qualitativement les résultats.

En effet :

1) D varie avec la concentration relative des deux métaux, celle-ci étant constamment variable, précisément à cause de la diffusion et D ne pourra plus être considéré comme étant une constante. Sa valeur s'élèvera continuellement en fonction de l'évolution de la diffusion, car il est bien connu que D augmente si l'on considère la diffusion de différents corps à point de fusion décroissant dans un même métal. Les alliages ayant généralement un point de fusion inférieur au métal le plus réfractaire, D augmentera.

2) Lorsque le flux de diffusion aura atteint la surface du film, il sera réfléchi vers l'intérieur et ainsi la diffusion observée sera plus élevée.

3) Le mécanisme de diffusion dans les alliages ayant lieu comme il est généralement admis, par déplacement de lacune, l'importance de la diffusion sera fonction de la probabilité pour un atome donné de rencontrer une telle lacune. Les films minces, de par leur mode de formation, qui est une sorte de trempe de la vapeur, contiendront plus de lacunes que le métal massif. Les tensions auxquelles sont soumises les couches minces causent également une augmentation du nombre de

lacunes. On peut donc s'attendre à trouver pour les couches minces métalliques, une valeur de D plus élevée que celle généralement admise.

La variation de D, en fonction de la température, peut s'exprimer par la formule (Seith (1939)) :

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

E = énergie d'activation,
R = constante des gaz parfaits,
T = température absolue.

On obtient donc, en portant log D en fonction de $\frac{1}{T}$ une droite, ainsi que l'ont montré un certain nombre d'expérimentateurs.

J'ai utilisé cette dernière formule, afin de déterminer D à la température ambiante, car les valeurs expérimentales ont toutes été déterminées à une température relativement élevée.

J'ai étudié les systèmes binaires suivants : Ag-Zn, Ag-Sn, Ag-Mg, Au-Cu, Al-Cu.

Les deux premiers exemples donnaient des alliages, par vaporisation successive, donc par diffusion. J'ai observé immédiatement après la vaporisation les différentes phases de ce système suivant la concentration relative des deux métaux.

Dans les mêmes conditions, les trois autres systèmes ne donnaient pas de traces d'alliages même après un vieillissement de plusieurs semaines à température ambiante.

Parmi les cinq cas que j'ai étudiés, les systèmes dont on connaît les constantes de diffusion sont : Ag-Sn, Al-Cu, Au-Cu, Ag-Zn.

J'essaierai d'expliquer les résultats obtenus en me basant sur ces valeurs expérimentales et en les extrapolant à température ambiante. Il est évident qu'en opérant de telle façon, je ne cherche aucunement à donner des valeurs exactes, mais uniquement à rendre compte de mes résultats. Par ailleurs, dans le cas du système Ag-Mg, ces considérations pourront servir à donner un ordre de grandeur approximatif des coefficients de diffusion, dont on ne connaît pas encore les valeurs.

Le tableau suivant donne la pénétration moyenne que j'ai calculée par la formule de Seith (voir page 740) pour un temps *t*.

Tableau VIII

	D_0	E	D à 27°C	*t*	X
Ag-Zn	$2,1 \quad 10^{-4}$	14 100	$1,31 \quad 10^{-14}$	1 jour	$4,75.10^{3}$ Å
Ag-Sn	$7,82 \quad 10^{-5}$	21 400	$2,5 \quad 10^{-20}$	1 jour	6,6 Å
Cu-Au	$5,8 \quad 10^{-4}$	27 400	$8,4 \quad 10^{-24}$	1 jour	$1,2.10^{-1}$ Å
Cu-Al	2,3	34 900	$1,45 \quad 10^{-25}$	1 jour	$1,47.10^{-2}$ Å

Les deux premiers systèmes (Ag-Zn et Ag-Sn) donnent des alliages par diffusion tandis que les deux derniers (Cu-Au et Cu-Al) n'en donnent pas. On peut donc admettre que la constante de diffusion « D » doit avoir une valeur minima D_m comprise entre 10^{-20} et 10^{-24} pour que la formation d'alliage par diffusion soit possible.

En ce qui concerne le système Ag-Mg, qui ne donne pas d'alliage par diffusion, la constante de diffusion n'a pas encore été déterminée, elle doit être inférieure à D_m.

Les systèmes pour lesquels D est supérieur à cette valeur ont une mobilité des atomes suffisamment élevée pour former des alliages à température ambiante.

Ces quelques exemples nous ont montré que l'examen des constantes de diffusion des différents systèmes étudiés permet d'expliquer les résultats obtenus lors de la vaporisation successive de deux métaux.

RÉSUMÉ

Dans ce travail, j'ai étudié par diffraction électronique la structure des dépôts obtenus par condensation de vapeurs métalliques sur divers supports à température ambiante.

J'ai construit à cet effet et mis au point un appareil à diffraction électronique ainsi qu'une installation de vaporisation dans le vide.

Les alliages binaires suivants ont été préparés : Ag-Mg, Ag-Sn, Ag-Zn, Cu-Au et Cu-Al, et leur étude a donné les résultats suivants :

I. *Par vaporisation simultanée.* — *a*) Un mélange de vapeurs métalliques pures, provenant de deux métaux donne par condensation des alliages.

b) Les alliages ainsi formés présentent des structures résultant d'empilements simples d'atomes (Structures cubiques centrées, cubiques à faces centrées, et hexagonales compactes).

c) Les films d'alliages évoluent en général avec le temps. J'ai d'abord observé sur presque tous les films une augmentation de la finesse des raies, indiquant une recristallisation. D'autre part, les phases présentant des structures compliquées apparaissent avec le temps. Par exemple, les phases γ des systèmes Ag-Zn et Cu-Al ainsi que la surstructure de la phase β du système Cu-Al. Cette évolution est souvent accompagnée d'une diminution de la diffusion incohérente des électrons. Après vieillissement, j'ai donc retrouvé les principales phases déterminées par les rayons X sur les alliages massifs.

II. *Par vaporisation successive.* — J'ai pu mettre en évidence deux séries de systèmes :

a) Un certain nombre de systèmes binaires forment des alliages dans ces conditions. Par exemple : Ag-Sn et Ag-Zn.

b) Les autres systèmes étudiés Ag-Mg, Cu-Au et Cu-Al ne donnent pas d'alliages même après un vieillissement de quelques mois à température ambiante. Les diagrammes présentaient toujours simultanément les spectres des deux métaux.

Ces faits s'interprètent en tenant compte des différences importantes dans les constantes de diffusion des divers métaux à température ambiante, telles qu'elles sont calculées à partir des données trouvées dans la littérature.

Tous ces résultats montrent que les propriétés structurales des alliages en couches de quelques centaines d'angströms ne diffèrent pas sensiblement de celles des alliages massifs.

Les méthodes de formation des alliages étudiés dans ce travail donnent la manière d'opérer pour former des couches minces d'alliages désirés ; d'autre part, elles permettent de déterminer l'ordre de grandeur de la constante de diffusion à basse température tout en évitant la contamination des surfaces des deux métaux, car ceux-ci sont vaporisés dans le vide. Les résultats obtenus prouvent également que la loi exponentielle donnant la constante de diffusion en fonction de la température est valable pour des températures de l'ordre de 20° C.

(Laboratoire de Minéralogie et de Pétrographie Faculté des Sciences, Strasbourg, Bas-Rhin).

BIBLIOGRAPHIE

A. Aron. — *Ann. de Physique*, 1946, **1**, 361.
A. Boettcher. — *Koll. Zeit.*, 1942, **100**, 228.
C. H. Cartwright. — *Rev. Sci. Instruments*, 1932, **3**, 298.
R. W. Ditchburn et J. C. Gilmor. — *Rev. Modern Physics*, 1941, **13**, 310.
J. Dumond et J. P. Youtz. — *Jour. of Appl. Physics*, 1940, **11**, 357.
S. Dushmanm. — Scientific Foundations of Vacuum Technique. Chapman et Hall, London, 1949, p. 764.
O. Eisenhaut et E. Kaupp. — *Zeit. Elektrochemie*, 1931, **37**, 466.
G. J. Finch et C. H Sun. — *Trans. Faraday Soc.*, 1936, **32**, 852.
L H. Germer, F. E. Haworth et Lander. — *Phys. Rev.*, 1942, **61**, 614.
S. Goldsztaub et P. Michel. — *C. R. Ac. Sc.*, 1951, **232**, 1843.
S. Goldsztaub et P. Michel. — *Journ. de Phys. et le Radium*, 1952, **13**, 40.
R. Hargreaves. — *J. Inst. Metals*, 1939, **64**, 115.
L. Harris et B Siegel. — *J. of Appl. Physics*, 1948, **19**, 739.
K. Hauffe. — *Zeit. Elektrochemie*, 1940, **46**, 348.
O. Kubaschewski. — *Z. Elektrochemie*, 1942, **48**, 559, 646.
Metal reference book. J. Smithells. — Butterworths Scientific Publications, London, 1949.
R. W. Millar. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 3003.
P. Michel. — *C. R. Ac. Sc.*, 1952, **235**, 377.
P. Michel. — *C. R. Ac. Sc.*, 1953, **236**, 820.

O. Nial, A. Almin, A. Westgren. — *Zeit f. Phys. Chem.*, 1931, **14** B, 81.
S. Ogawa. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1952, **7**, 37.
J. S. Pedder et S. Barrat. — *J. Chem. Soc.*, 1933, 537.
G. Rang. — *Le Vide*, 1952, 40-41, 1211.
Pierce. — *J. of Appl. Phys.*, 1940, **11**, 548.
H. Raether. — *Acta Cryst.*, 1951, **4**, 70.
A. Schneider et V. Esch. — *Zeit. Elektrochemie*, 1939, **45**, 888.
A. Schneider et H. Schmid. — *Zeit. Elektrochemie*. 1942. **48**, 627.
W. Seith. — Diffusion in Metallen, Springer, Berlin, 1939.
J. B. Strong. — *Rev. Sci. Instruments*, 1931, **2**, 189
J. B. Strong. — Procedures in Experimental Physics, Prentice Hall, New-York, 1939, p. 169.
C. S. Thomson et W. Cochrane. — Theory and Practice in electron diffusion, London, 1938.
G. P. Thomson. — *Proc. Roy. Soc.*, London, 1929, **125**, 352.
J.-J. Trillat et N. Takahashi. — *C. R. Ac. Sc.*, 1952, **235**, 1306.
A. Westgren et G. Phragmen. — *Phil. Mag.*, 1925, **50**, 311.
R. Wilson. — *J. of Appl. Physics.*, 1941, **12**, 91.

Le Gérant : G. Masson.

Dépôt légal : 1956, 3e trimestre, no d'ordre 2376, Masson et Cie, éditeurs, Paris
Imprimerie Barnéoud S. A. (31.0566), Laval, no 3385. — 7-1956.

ANALYSE DU SPECTRE DE L'AMMONIAC
D'APRÈS LES OBSERVATIONS FAITES AU LABORATOIRE ET L'ÉTUDE DES SPECTRES DE COMÈTES

Par P. PROISY
Saint-Genis-Laval (Rhône).

SOMMAIRE. — La comparaison de spectres de l'ammoniac obtenus dans des conditions différentes permet de décomposer ces spectres en plusieurs groupes de raies, dont l'apparition est liée principalement à l'intensité de l'excitation du gaz. L'identification d'un grand nombre de raies des spectres de comètes a été rendue possible grâce à la connaissance du spectre de l'ammoniac ; en retour, ces spectres apportent des renseignements supplémentaires et permettent de poursuivre le fractionnement du spectre de l'ammoniac.

INTRODUCTION

Le spectre de l'ammoniac a fait l'objet d'un grand nombre de recherches dont le but était de déterminer l'origine des émissions que peut donner ce gaz quand on l'excite dans différentes conditions et de reconnaître par là les molécules qui se forment au cours de la décomposition de la molécule NH_3. Le spectre ultra-violet a permis très rapidement, et à coup sûr, de mettre en évidence la molécule NH ; les émissions du spectre visible par contre ont été mises sur le compte de NH_2 (parfois NH_3) sans que l'on puisse affirmer que d'autres molécules ne peuvent jouer un rôle dans cette partie du spectre.

La recherche des molécules formées d'azote et d'hydrogène dans les atmosphères stellaires et l'identification d'un certain nombre d'émissions observées dans les spectres des comètes ont étendu l'intérêt que présente le spectre de l'ammoniac jusqu'en astrophysique, où il est utile de connaître toutes les émissions que peuvent donner les molécules provenant de la décomposition de NH_3 quelles que soient les conditions dans lesquelles cette décomposition a lieu.

cation périodique bimestrielle.

Les observations du spectre de l'ammoniac faites jusqu'ici font l'objet de travaux isolés, dans lesquels les auteurs n'ont peut-être pas toujours pu discerner les émissions provenant de molécules contenant autre chose que N et H, et à partir desquels il n'est pas toujours facile de reconnaître les points communs ou les différences. Je rappellerai ici les principales observations du spectre de l'ammoniac afin de confronter les résultats auxquels leurs auteurs ont été conduits.

Cette confrontation des spectres obtenus au laboratoire nous amènera à distinguer plusieurs groupes de raies. Les renseignements souvent trop fragmentaires fournis par les auteurs ne permettent malheureusement pas de fractionner davantage le spectre de l'ammoniac, alors qu'un fractionnement poussé de ce spectre pourrait finalement conduire à son analyse complète. L'étude des spectres de comètes permet de poursuivre ce fractionnement, on trouvera au dernier chapitre le résultat auquel on est conduit à partir des meilleurs spectres de comètes [1].

Les observations du spectre de l'ammoniac.

1. — **Les premières observations.** — En produisant une décharge électrique dans un courant de gaz ammoniac, Schuster (28) a observé une émission vert-jaune diffuse qu'il situe à 5 635 et à 5 670 Å et que l'on désigne sous le nom de « bande de Schuster », bien que l'on ait reconnu depuis qu'elle ne présente ni structure de bande, ni même de raies.

Par étincelle d'induction à la surface d'un récipient contenant une solution d'ammoniac, Lecoq de Boisbaudran (16) obtient des émissions qu'il analyse au spectroscope. Il signale :

— à la surface du récipient, un petit disque verdâtre, dont le spectre est formé par la bande de Schuster. Il situe les maxima d'intensité à 5 643 et à 5 681 Å environ ;

— entre les pièces polaires, une nappe de couleur jaune, dont le spectre lui semble identique à celui qu'ont décrit Dibbits (2) et Mitscherlich (20). Il y distingue sept émissions que je citerai plus loin.

Dans la flamme de l'ammoniac brûlant dans l'oxygène, Eder (4) observe la bande caractéristique à 3 360 Å, dont les composantes ont été mesurées par Fowler et Gregory (8), et que ces auteurs ont pu déceler dans le spectre solaire. Eder observe en outre une bande qui s'étend dans tout le spectre visible et qu'il désigne par « bande α », ainsi que

[1] Ce travail, présenté comme 2e sujet de thèse (Lyon, 1953), comportait une étude des structures du spectre de l'ammoniac. A la suite de nouvelles observations, cette partie du travail est actuellement soumise à une révision et fera l'objet d'une communication séparée.

cinq bandes ultra-violettes entre 2 262 et 2 718 Å : bandes γ à η. On sait que ces dernières ont été attribuées plus tard à N_2 par Deslandres (troisième système positif), puis à NO, la présence de l'oxygène ayant été reconnue nécessaire à leur production (Cf. Birge (1) et Guillery (10)).

Lewis observe aussi la bande 3 360 Å — « bande β » — en étudiant les bandes de l'azote par décharge électrique dans un mélange d'azote et d'hydrogène (17). Introduisant de l'ammoniac dans le tube, il note l'apparition d'une « bande entre le vert et le rouge », sans donner plus de précision, bande qui disparaît rapidement quelle que soit l'intensité de la décharge si l'on ne maintient pas le courant d'ammoniac alors que la bande β subsiste longtemps après. Il en déduit l'existence de deux sources distinctes qu'il ne peut préciser : « ce peut être un composé d'un des gaz azote ou hydrogène avec une impureté : trace d'oxygène ou d'hydrocarbures ».

2. — **Observations de Rimmer.** — Opérant dans des conditions variées et avec un spectrographe à forte dispersion, Rimmer (27) a observé et décrit dans leurs grandes lignes les modifications du spectre de l'ammoniac dans un tube à décharge lorsque l'on diminue la pression du gaz de 11 à 2 cm de mercure. Le tableau ci-dessous résume les modifications qu'il a signalées :

Pressions	Couleurs du tube	Bande de Schuster	Bande U.-V.	Bande du bleu au jaune	Raies dans le vert et le vert-jaune
11 cm	Variées, principalement rouge et vert-jaune.	Assez forte	Assez forte	Faible	...
5 cm	Vert-jaune.	Très forte	Maximum	Plus forte	Quelques raies faibles
3,5 cm	*A l'entrée du tube :* aucun changement.				
	A la sortie du tube :				
	Lilas.	Très faible	Plus faible	Encore plus forte	Raies disparues
2 cm	Rose.	...	Très faible	Forte	Raies réapparues

En outre, les raies H_α et H_β, fortes à 11 cm de Hg disparaissent à 3,5 cm, tandis que les bandes de N_2, faibles à 11 cm de Hg, deviennent très fortes à 2 cm de Hg.

En dehors de la bande de Schuster dont l'évolution est donnée ci-dessus, il n'est pas possible à partir de ces résultats trop généraux de suivre le comportement des émissions observées par Lecoq.

Comparant les spectres qu'il a observés au spectre de flamme, Rimmer constate l'analogie de ces spectres au moins en dehors des bandes de N_2. Ses observations lui permettent alors de déterminer avec précision les longueurs d'onde des principales radiations de la « bande α ».

3. — **Autres observations.** — L'étude du spectre de l'ammoniac par Hulthén et Nakamura (13) conduit ces auteurs à attribuer la bande α à NH_2 et à NH_3, et la bande β à NH.

Dans la flamme de l'hydrogène brûlant dans N_2O, Fowler et Badami (7) observent aussi les bandes α et β, mais non la bande de Schuster. Dans la bande α, ils croient voir un certain nombre de « têtes de bandes » aux positions suivantes : *6 652*, 6 470, *6 302*, *6 042*, 5 807, *5 713*, 5 575, *5 436*, 5 384 et 5 265 Å, les têtes en italique étant les plus intenses.

L'identification des émissions observées par ces divers auteurs n'est pas toujours aisée ; je ferai la comparaison de ces différentes observations du spectre de l'ammoniac au chapitre II. Nous verrons en particulier que les émissions signalées par Fowler et Badami n'appartiennent pas toutes à la bande α.

4. — **Le spectre de l'ammoniac à basse pression.** — En opérant sous une pression de 0,1 mm de mercure seulement, Lunt, Pearse et Smith (18) ont observé et étudié la bande $c^1\Pi - b^1\Sigma$ de NH à 4 502 Å, bande que Rimmer n'avait pas observée. Cette différence montre que sous une faible pression on peut s'attendre à observer des modifications du spectre de l'ammoniac.

La recherche des molécules formées d'azote et d'hydrogène dans les atmosphères stellaires et dans les comètes s'étant révélée intéressante, il importe de connaître toutes les émissions que peuvent donner ces molécules, particulièrement sous une pression plus voisine de celles que l'on rencontre souvent en astrophysique. J'ai recherché si des modifications, autres que l'apparition de la bande 4 502 Å, avaient lieu dans le spectre de l'ammoniac sous la faible pression réalisée par Lundt, Pearse et Smith. Des spectres ont été pris dans ce but avec un spectrographe Hilger pour l'ensemble du spectre visible et ultra-violet, et avec un spectrographe Zeiss à trois prismes donnant une plus forte dispersion de λ 4 000 Å à H_α.

J'ai déterminé les longueurs d'onde des radiations les plus intenses que l'on observe dans ces conditions, pour les comparer à celles qu'avait mesurées Rimmer (23), et pour faire une comparaison systématique de ce spectre aux spectres des comètes (24).

Le spectre visible apparaît très complexe, bien des raies présentent cependant une régularité qui semble déceler des structures dont je ne

parlerai pas ici. La bande de Schuster se réduit à un très faible renforcement du fond continu au-dessous de quelques raies faibles ; contrairement à ce qu'a observé Rimmer, l'azote n'apparaît que très faiblement, mais H_2 émet un spectre intense que l'on élimine en maintenant un courant rapide du gaz ammoniac ; l'hydrogène ne se manifeste plus alors que par les raies H_α, H_β et H_γ, et sans doute par quelques raies ultimes de H_2 que la richesse du spectre en raies rend difficile à reconnaître.

5. — **Le spectre de la flamme.** — Pour rechercher les molécules formées d'azote et d'hydrogène dans les spectres des comètes, on complète généralement les renseignements publiés par Rimmer dans le visible en comparant les spectres étudiés au spectre de la flamme de l'ammoniac. Ce spectre serait semblable à celui qu'a obtenu Rimmer, du moins cet auteur l'affirme-t-il d'après des spectres pris avec une grande dispersion au voisinage de la bande de Schuster, région où aucune bande de N_2 ne gêne la comparaison (Cf. (27), planche II, p. 705, spectre 5 — de 5 400 à 5 700 Å). Mais dans cette région, le spectre de l'ammoniac ne subit que peu de variations quand on diminue la pression, et la présence des bandes de N_2, toujours observées par Rimmer, a pu masquer des différences plus importantes dans d'autres régions ; la qualité de la reproduction ne permet malheureusement pas de voir si les variations de détail, que l'on observe sous la pression de 0,1 mm de mercure dans cette région, existaient déjà sur les deux spectres comparés par Rimmer. Remarquons encore que le spectre de la flamme décrit par d'autres auteurs est assez différent de celui qu'a décrit Rimmer ; je considérerai au chapitre II le spectre de la flamme qu'ont utilisé à l'Observatoire de Victoria, Swings, McKellar et Minkowski (29).

6. — **Le spectre ultra-violet de l'ammoniac et les bandes de NH.** — Quelles que soient les conditions dans lesquelles on observe le spectre ultra-violet de NH, ce spectre se réduit à quelques bandes caractéristiques bien connues maintenant, dont les principales appartiennent à la molécule NH.

J'ai déjà cité la bande β à 3 360 Å, observée par Eder dans la flamme de l'ammoniac (4) et par Lewis dans un tube contenant de l'ammoniac ou un mélange d'azote et d'hydrogène (17). Cette bande a fait l'objet d'une étude approfondie par Fowler et Gregory (8) et par Pearse (21) qui l'a identifiée, comme étant due à la transition $^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$ de NH. Cette bande comporte deux fortes émissions à 3 360 et à 3 370 Å qui correspondent aux maxima des branches Q des bandes (0,0) et (1,1) de la transition, les branches P et R s'étendant de part et d'autre, la branche P du côté des grandes longueurs d'onde. Une dis-

persion moyenne (10 Å/mm environ) suffit pour faire apparaître la structure de bande; sous une forte dispersion, les raies apparaissent sous la forme de « triplets » dont l'intervalle et l'intensité varient régulièrement.

Par décharge électrique avec une forte intensité dans un tube refroidi, Pearse (21) observe et étudie en outre une bande dégradée vers le rouge : la bande $c^1\Pi \rightarrow a^1\Delta$ de NH à 3 240 Å.

Par décharge électrique dans un courant d'ammoniac dans un tube à cathode creuse enfin, Lunt, Pearse et Smith (19) photographient avec un spectrographe à forte dispersion la bande 2 530 Å déjà observée par Hori (12), bande $d^1\Sigma \rightarrow c^1\Pi$ de NH dégradée vers les courtes longueurs d'onde.

Sous la pression de 0,1 mm de Hg, j'ai photographié le spectre de l'ammoniac à l'aide d'un spectrographe Hilger jusqu'à 2 100 Å. Le spectre ultra-violet se compose de toutes les bandes connues de NH, à l'exception de la bande $d^1\Sigma \rightarrow c^1\Pi$ (Cf. (23), fig. 1*a*) :

— bandes (0,0) et (1,1) de la transition $^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$ à 3 360 et 3 370 Å;
— bande (0,0) de $c^1\Pi \rightarrow a^1\Delta$ à 3 240,1 et 3 253,4 Å.

D'autres bandes de NH, trop faibles pour apparaître sur la reproduction, sont observées. Ce sont les bandes $c^1\Pi \rightarrow a^1\Delta$ (0,1) à 3 609,6 et 3 627,2 Å, et (1,0) à 3 035,2 Å.

On remarquera la présence de la bande 3 240 Å avec une forte intensité alors que l'excitation était relativement réduite. Les conditions réalisées par Pearse pour l'observer et les variations de son intensité avec l'excitation, variations indiquées par Janin et Crozet (14), montrent cependant que son apparition nécessite une forte excitation ; cette apparition avec une excitation réduite est rendue possible par la diminution de la pression des gaz [1].

[1] Dans un travail récent, Leach et Pannetier (15) décrivent les variations du spectre de l'ammoniac qu'ils observent en faisant varier la pression (0,1, 1 et 5 mm de Hg). A basse pression, ils observent les bandes de N_2 et de N_2^+ très développées, et ils n'observent ni NH, ni la bande α. Ces observations montrent, tout comme la comparaison au spectre de la flamme (chap. II, § 4) que la présence de NH et de la bande α dépend essentiellement de l'intensité de l'excitation ; une trop forte excitation ne permet pas certaines transitions de molécules pourtant présentes (cas de NH observée dans l'ultra-violet) ou même détruit ces molécules.

Au cours de nouvelles expériences, j'ai pu vérifier cette influence de l'excitation : sans changer la pression du gaz et en augmentant l'intensité de la décharge, j'ai observé la disparition de la bande α, l'envahissement progressif du spectre par les bandes du premier système positif de N_2 des grandes longueurs d'onde vers les plus courtes, et l'apparition de quelques raies de H_2 malgré la circulation rapide des gaz.

Comparaison des différents spectres de l'ammoniac obtenus au laboratoire.

La comparaison des spectres de l ammoniac que l'on obtient dans des conditions physiques différentes fournit des renseignements sur la stabilité des molécules présentes dans chaque cas, ainsi que sur le degré d'excitation nécessaire à la production des divers groupes d'émissions que la comparaison fait apparaître. Hormis les résultats de mesures faites en vue d'identifier les bandes de NH, on ne trouve généralement dans les documents cités que des renseignements très fragmentaires ; seule la publication de Rimmer (27) se prête à une comparaison systématique avec le spectre que j'ai obtenu dans des conditions voisines, mais qui diffèrent par la pression du gaz et le degré d'excitation, aussi est-ce par cette comparaison que je commencerai.

1. — **Comparaison au spectre obtenu par Rimmer (de 4 247 à 6 437 A).** — J ai fait cette comparaison radiation par radiation, lorsque j'ai fait connaître le résultat des mesures de longueurs d'onde dans le spectre obtenu à basse pression ((23), tableau II). On trouvera ici (tableau I) les modifications observées par domaines spectraux : 1° domaines dans lesquels on observe la disparition des émissions ou leur affaiblissement ; 2° domaines dans lesquels les émissions subsistent sans changement notable d'intensité ; 3° domaines enfin dans lesquels on observe de nouvelles émissions ou un renforcement des émissions. Entre parenthèses, j'ai en outre indiqué les raies isolées qui ne suivent pas le sort du domaine spectral dans lequel elles se trouvent.

La comparaison des deux spectres amène ainsi à distinguer dans le spectre de l'ammoniac trois groupes de raies, correspondant aux trois colonnes du tableau I :

A, raies qui deviennent plus faibles ou disparaissent ;
B, raies qui ne changent pratiquement pas d'intensité ;
C, raies qui apparaissent ou se trouvent renforcées à basse pression avec une excitation réduite.

Ces variations avec les conditions physiques suggèrent l'existence probable de sources différentes, chacune pouvant d'ailleurs donner plusieurs groupes d'émissions.

Les raies du groupe A proviennent certainement de molécules instables aux faibles pressions, ou correspondent à des émissions qui demandent une forte excitation. Farkas et Harteck (5) ont envisagé l'existence de l'hydrazine N_2H_4 en plus de NH_3, on peut aussi raisonnablement envisager l'existence de N_2H_2, bien que cela n'ait jamais été fait.

Les raies du groupe B appartiennent à des molécules stables et sont excitées dans des conditions très variées.

Tableau I. — *Modifications observées dans le spectre de l'ammoniac* (d'après (23)).

Emissions disparues (d) ou affaiblies (a)	Pas de changement notable d'intensité	Emissions r nforcées (r) ou nouvelles (n)
	(4 278-4 285)	r 4 247 à 4 288
a 4 291 à 4 294	4 306 à 4 322	n 4 328 à 4 371
	4 375 à 4 392	r (4 350-51)
	(4 413)	n 4 396 à 4 420
a 4 423 à 4 426	4 427 à 4 435	r 4 436 à 4 445
	4 447 à 4 456	n 4 457 à 4 464
d (4 498-4 511)	4 467-(4 472)	n 4 469 à 4 527
d 4 529 à 5 533 *	4 535 à 4 538 *	r (4 493)
a 4 540	4 542-4 545 *	n 4 546 à 4 572
	4 573-4 578 *	n 4 589 à 4 594
d 4 588	4 595 à 4 608 *	n 4 612-4 613
	4 614 à 4 642	n (4 627)
a (4 680)	(4 655-4 660)	n 4 644 à 4 689
a 4 702-4 704	4 710	n (4 707)-4 713
a (4 750)	4 719 à 4 752	n (4 729 à 4 732)
d 4 754	(4 760)	n 4 755 à 4 763
d 4 766-4 769	4 773	n 4 775
d 4 778	4 779 à 4 783	r 4 786 è 4 789
a 4 798 à 4 873	(4 838-4 866)	r 4 875
d 4 890	4 878-4 882	n 4 895 à 4 900
d 4 914-4 918	4 922 à 4 926	n 4 930 à 4 937
d (4 961)	4 945 à 4 963	r (4 954)-n 4 967
a 4 971 à 4 991		n (4 980)
	4 995 à 5 003	n 5 006 à 5 036
	5 042 à 5 060	n 5 070 à 5 119
		r (5 076-82-11)
	5 121-5 124	n 5 127 à 5 162
		r (5 157)
d 5 164	5 165 à 5 168	n 5 172-r 5 177

Emissions disparues (d) ou affaiblies (a)	Pas de changement notable d'intensité	Emissions renforcées (r) ou nouvelles (n)
	5 179	n 5 181
	5 185 à 5 197	r 5 203-5 207
	(5 214-5 243)	n 5 210 à 5 292
		r (5 239 à 5 259)
	5 295 à 5 309	r (5 299-n 5 305)
d 5 311	5 317	n 5 318
d 5 321		r 5 324-5 333
d 5 334	5 336-5 340	n 5 345 à 5 360
d (5 367)	5 364 à 5 387	n 5 399 à 5 408
		r 5 412 à 5 418
d (5 436-5 437)	5 425 à 5 453	
a 5 457		n (5 465)
d 5 461 à 5 472	5 475 à 5 508	n (5 486-5 506)
d (5 512-5 521)	5 509 à 5 542	n (5 537)
a 5 547		n 5 549 à 5 557
d (5 575)	5 560 à 5 581	
d 5 583 à 5 601	(5 597-5 599)	n 5 611 à 5 630
a (5 621-5 624)	5 638 à 5 672	n 5 677 à 5 693
d (5 673-5 697)	5 696 à 5 708	n 5 713 à 5 966
d (5 727)		r (5 780-5 855)
	5 972 à 6 011	n (5 995)
d 6 013	(6 025)	r 6 018 à 6 033
d (6 071)	6 045 à 6 075	n 6 081 à 6 109
	6 120-6 121	r (6 096-98)
d 6 123	(6 164)	n 6 128 à 6 288
		r (6 189-6 263)
	6 295 à 6 302	n 6 309-6 321
d 6 325-6 331	6 333	n (6 327)-6 345
	6 355-6 360	n 6 368 à 6 412
	6 431 à 6 437	

* Avec quelques raies de la bande $c^1\Pi \rightarrow b^1\Sigma$ de NH en plus.

Les raies du groupe C, enfin, peuvent provenir de molécules nouvelles (ionisées par exemple, ou molécules qu'une trop forte excitation détruit), mais elles peuvent aussi appartenir à des molécules déjà présentes et correspondre à des émissions qui ne peuvent apparaître qu'avec une faible excitation (Cf. cas de NH).

2. — **Comparaison aux émissions observées par Fowler et Badami.** — Parmi les « têtes de bandes » que ces auteurs croient voir avec une faible dispersion, nous ne retrouvons que 5 265, 5 384, 5 807 et 6 302 Å, émissions qui, à l'exception de la dernière, ne figurent pas parmi les plus intenses [1]. Avec la dispersion réalisée, ces émissions ne présentent pas l'aspect de têtes de bandes ; seule 5 384, émission intense et dégradée de part et d'autre, présente sans doute une structure complexe non résolue. 5 265 et 5 807 appartiennent au groupe C, 5 384 et 6 302 au groupe B.

Aux émissions indiquées ci-dessus, ajoutons celles qui ont été observées par Rimmer et qui disparaissent à basse pression (émissions du groupe A), nous trouvons 5 436,6-36,1 et 5 574,8. On a ainsi la liste des émissions signalées par Fowler et Badami dans la flamme de l'hydrogène brûlant dans N_2O, que l'on peut retrouver dans les différents spectres de l'ammoniac ; il est probable que les autres « têtes de bandes » signalées par les auteurs proviennent de molécules contenant de l'oxygène et ne peuvent de ce fait être attribuées à NH_2 comme on l'a admis provisoirement (Cf. (22), p. 179) [2].

3. — **Comparaison aux émissions observées par Lecoq de Boisbaudran.** — Les résultats de cette comparaison sont résumés dans le tableau II ci dessous.

D'après les remarques de Lecoq (Cf. (16)) les émissions 5 640 et β seraient liées, ce qui rend plus probable l'identification avec les raies du groupe B de l'émission 5 643, une contribution de NH_3 reste possible (pression atmosphérique). D'après le tableau II, il semble qu'à ces deux émissions on doive encore rattacher les émissions 5 252 (ε) et 5 703 (α).

Les émissions autres que 5 640 et β lui semblent liées à la présence d'air : cela n'est probablement vrai que pour l'émission δ que l'on ne retrouve en aucune autre circonstance.

(1) Notons qu'à la place de 5 713 figure une raie faible, et que 6 470 est peut-être présente, mais faible, sur l'aile de 6 466.

(2) Signalons ici deux erreurs d'impression qui peuvent induire en erreur : 1° dans la liste des principales émissions de la bande α, dernière radiation, au lieu de 4 465, lire 4 456 ; 2° parmi les émissions signalées par Fowler et Badami, au lieu de 5 870, lire 5 807 Å.

Les émissions identifiées appartiennent aux groupes B et C. Ainsi, malgré le mode d'excitation employé — étincelle d'induction —, le spectre décrit par Lecoq ressemble plus au spectre que l'on obtient avec une faible excitation, cela s'explique sans doute par la valeur élevée

Tableau II

Les émissions observées par Lecoq et le spectre de l'ammoniac.

Lecoq	Pr.	Observations et résultats de la comparaison	
ε : 5 252 ± 15 Å	De 5 239 à 5 266	7 r. intenses (gr. B et C).	R. (Rimer) n'observe que 5 r. (5 239 à 59) F. et B. (Fowler et Badami) signalent 5 265 (gr. C).
		Identité probable avec 5 239 à 59 (gr. B et C).	
δ : 5 406 env. à 70 (??) dégr. → viol.	De 5 405 à 5 474	Nombreuses r. (gr. B et renf.).	R. : Max. d'int. : 5 429 (à 5 425) (gr. B). F. et B. : 5 436 (gr. A).
		Identité peu probable.	
α : 5 702	5 703,0	(gr. B) sur l'aile de la r. intense 5 707. *Identité probable.*	
ξ : 5 964	5 958 à 65 (r. large)	(gr. C). *Identité probable.*	
β : 6 008 et 6 045	6 008 à 10 6 045 à 48	gr. B + 3 r. intermédiaires (B. et renf. : C). *Identité probable.*	
η 6 180	6 178-84	(gr. C) sur l'aile de la r. intense 6 188. *Identité probable.*	
γ : 6 293 et 6 325	6 293 à 301 6 321-27	R. observe 6 295 à 6 302 et 6 325,2. *Identité incertaine pour 6 293* (gr. B ou C) (?). *Identité probable pour 6 325,2* (gr. A).	
5 643 (± 10 ou 20 Å)	5 621-24 5 628-30 *5 638-41* (5 653 à 63)	(gr. A, r. affaiblies). (gr. C r. faibles). (gr. B). (r. très faibles).	Bande de Schuster, max. à 5 635 (NH_3). *Identification incertaine* (peut-être NH_3 + 5 638-41, gr. B) (?).
5 681 (± 5 ou 15 Å)	5 672 à 96	(gr. A, B et C). max. 5 677, gr. C.	R. observe 5 672, 5 696 (gr. B) et 5 673 (gr. A), Bande de Schuster, max. à 5 670 Å.
		Identité incertaine avec 5 677-81 (gr. C).	

de la pression (pression atmosphérique) sous laquelle est faite l'observation. L'une des émissions γ trouve une meilleure identification avec une raie du groupe A, avec le mode d'excitation choisi, la présence de raies de ce groupe est possible.

4. — **Comparaison avec la flamme de l'ammoniac** (de 5 606 Å à H_α). — La flamme de l'ammoniac a été utilisée sous différentes formes pour étudier les émissions données par les molécules formées d'azote et

TABLEAU III

Classification des principales émissions observées dans la flamme de l'ammoniac (d'après (29)).

Flamme $NH_3 - O_2$	Groupe et remarque
5 696,9	B (ou A ?) 5 696 (B)-97 (A) 96 plus probable.
5 713,8	D Cf. F. et B. (§ 2).
5 741,4	C
53,5	C (ou D ?) Identif. incert.
81,3	C Raie renforcée.
92,7	C
5 809,4	C (ou D ?) Identif. incert.
70,7	C
91,7	C
98,4	D
5 917,5	C
29,1	C
53,8	C
63,8	C
78,6	B
98,0	D
6 011,8	B

Flamme $NH_3 - O_2$	Groupe et remarque
21,2	C Raie renforcée.
27,8	D
31,4	C Raie renforcée.
48,1	C (ou A ?) Identif. incert.
54,3	B
97,5	C
6 109,3	C
21,0	B
43,3	C
68,3	C (ou D ?) Identif. incert.
81,9	C
88,8	C
6 214,4	C
32,6	D (ou C ?) Identif. incert.
62,5	C
87,5	C (ou D ?) Identif. incert.

Flamme $NH_3 - O_2$	Groupe et remarque
6 299,5	B
6 321,8	C (ou D ?) Identif. incert.
32,6	B
45,8	C
56,0	B
69,9	C
90,0	C
6 409,4	C
32,3	B
	Fin du spectre de Rim.
47,5	B ou C
78,6	B ou C
97,7	D ? Identif. incert.
6 529,4	B ou C
47,5	B ou C Ident. incert.
60,3	D ?

d'hydrogène, ou pour rechercher ces molécules dans des spectres inconnus.

Dibbits (2), Mitscherlich (20), Eder (4) et Fowler et Gregory (8) ont utilisé la combustion de l'ammoniac dans l'oxygène, tandis que Reis (26), Fowler et Badami (7) et Gaydon (9) ont utilisé la flamme de l'hydrogène dans N_2O. Mais en dehors de l'étude de Gaydon qui porte sur l'infra-rouge et de l'observation ou de l'étude des bandes $^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$ par les auteurs cités, nous ne trouvons pas de renseignements précis sur les autres émissions.

Le spectre de l'ammoniac brûlant dans l'oxygène, facile à obtenir, a souvent été utilisé pour l'identification des spectres de comètes ; nous ferons la comparaison projetée à partir du spectre de la flamme obtenu à l'observatoire de Victoria, tel qu'il est rapporté par Swings, McKellar et Minkowski, de 5 696 à 7000 Å (29). La comparaison permet de classer les raies de la flamme dans les groupes A, B ou C que nous avons distingués, elle ne permet malheureusement pas de diviser ces groupes en sous-groupes suivant que les raies disparaissent ou subsistent, avec ou sans changement d'intensité, parce que les auteurs ne font connaître que les principales émissions. Les radiations qui n'avaient pas été observées dans les autres spectres formeront un quatrième groupe D, ces radiations doivent vraisemblablement être attribuées à des molécules qui contiennent autre chose que N et H [1]. Cf. Tableau III.

Bien que dans la flamme la pression soit élevée, ce tableau montre qu'aucune raie du spectre de la flamme n'appartient à coup sûr au groupe A : l'intensité de l'excitation des gaz (faible excitation) joue donc un rôle prépondérant.

Le spectre des comètes et le spectre de l'ammoniac.

L'étude des différents spectres de l'ammoniac et leur comparaison montrent que l'on se trouve en présence d'un spectre complexe résultant de la présence de plusieurs molécules dont les émissions subissent des variations avec les conditions physiques auxquelles elles sont soumises.

La comparaison de ces spectres aux spectres de comètes a permis d'identifier un grand nombre de raies de ces derniers ; j'ai moi-même utilisé les résultats de l'étude du spectre de l'ammoniac obtenu à basse pression avec une faible excitation pour obtenir une meilleure identification de ces raies (Cf. « Le spectre de l'ammoniac et le spectre des comètes » (24) et (25)). Mais la comparaison des spectres de l'ammo-

[1] Aucune raie de ce groupe n'est observée avec certitude dans les spectres de comètes, ce qui est en accord avec cette conclusion.

niac aux spectres des comètes et l'examen de ces spectres montrent que, si un grand nombre de radiations du spectre de l'ammoniac peuvent être observées dans les spectres de comètes, ces radiations n'apparaissent jamais toutes en même temps : les radiations présentes varient d'une comète à l'autre, et pour une même comète d'une observation à l'autre. Ces changements résultent des variations des conditions physiques auxquelles sont soumis les gaz par suite des variations de la vitesse de la comète et de sa distance au soleil, variations qui engendrent une modification de la proportion des différents gaz en présence et même de leur nature.

Par cette remarque, on voit que, si le spectre de l'ammoniac a pu jusqu'à présent rendre de grands services aux astrophysiciens, il doit être possible inversement par une étude comparative approfondie des spectres de comètes de mettre ceux-ci au service des physiciens et de contribuer par cette étude à l'interprétation du spectre de l'ammoniac si compliqué dans son ensemble. C'est ce point que je développerai dans ce dernier chapitre.

L'apparition ou l'absence de groupes de raies dans les spectres de comètes permet en effet de faire ressortir les relations qui existent entre ces raies. La diversité des conditions physiques réalisées dans les comètes, d'où résulte la diversité des spectres que l'on observe, doit permettre un fractionnement poussé du spectre de l'ammoniac, pourvu que les spectres de comètes obtenus soient suffisamment bons et dispersés pour conduire à des résultats cohérents et complets.

Le groupement des raies du spectre de l'ammoniac à partir des observations spectroscopiques de comètes suppose que l'on ait d'abord identifié avec assez d'assurance les raies des spectres de comètes avec celles des spectres de l'ammoniac ; or dans les spectres des comètes, les raies que l'on doit déceler se trouvent mêlées à un grand nombre d'autres raies, souvent plus intenses, émises par d'autres molécules présentes, en particulier par C_2, CN, CH, etc. Les spectres de comètes sont en outre obtenus dans de moins bonnes conditions et avec des dispersions souvent moindres que les spectres de laboratoire, aussi ce travail d'identification est-il délicat et ne peut-il être fait avec succès que sur les spectres les meilleurs et les plus dispersés dont l'étude a été publiée en détail. C'est le résultat de ce travail que j'ai fait connaître (24) en utilisant, pour la région spectrale 4 838-7 000 Å, le résultat des mesures faites par Swings, McKellar et Minkowski (29) sur des spectres des comètes Cunningham (1940 *c*) et Whipple II (1942 *g*) et, pour la région spectrale 4 200-4 900 Å, le résultat des mesures faites par J. Dufay et M. Bloch (3) sur des spectres des comètes, Peltier (1936 *a*), Wilk (1937 *c*), Whipple (1937 *b*) et Encke (1937 *h*). Dans différentes régions spectrales, j'ai en outre utilisé les résultats de mesures plus anciennes ou

plus fragmentaires faites par divers auteurs sur quelques autres comètes (Cf. (24)).

Le résultat de ce travail peut être mis immédiatement à profit pour faire un pas de plus dans l'analyse du spectre de l'ammoniac. La pression dans les comètes étant bien inférieure à celle que nous avons réalisée au laboratoire, l'apparition d'une raie apporte un renseignement décisif quant à la stabilité de la molécule responsable de cette raie ; son absence par contre est moins concluante puisque cette absence peut s'interpréter de plusieurs façons (instabilité ou simplement non excitation de la molécule).

Nous avons dit en particulier que les raies du groupe A pouvaient provenir de molécules instables ou correspondre à des émissions qui demandent une forte excitation. Il est évident que les raies pour lesquelles la première explication est valable ne seront jamais observées mais, étant donnés les processus d'excitation qui existent dans les comètes (fluorescence en particulier) et la très faible valeur de la pression, il est possible par contre que les raies correspondant à une forte excitation apparaissent, nous pourrons donc trouver ici un moyen pour dissocier les raies de ce groupe. Mais on constate, qu'à peu d'exceptions près, aucune raie du groupe A n'est observée dans les comètes. Les seules exceptions sont les raies (4 498,6), 4 971,3, 6 013,6 et (6 331,5). Parmi ces raies, deux (entre parenthèses) n'ont pu être identifiées que d'une manière incertaine ; seules donc les raies 4 971,3 (observée deux fois par Swings dans la comète Cunningham aux plus grandes distances héliocentriques) et 6 013,6 (observée une seule fois par McKellar dans la comète Whipple) correspondent à des raies du groupe A ; sur le nombre de raies considérées, ces deux exceptions ne sont peut-être que des coïncidences fortuites, mais ces raies peuvent aussi se distinguer des autres raies du groupe en étant excitables par fluorescence par exemple.

En ce qui concerne les deux autres groupes de raies (B et C), chacun se subdivise en deux, certaines raies pouvant apparaître dans les spectres de comètes, raies que nous rangerons suivant le cas dans des groupes B_1 ou C_1, d'autres n'ayant par contre jamais été observées dans ces spectres : groupes B_2 ou C_2.

Les émissions des groupes B_1 et C_1 correspondent à des molécules particulièrement stables. Dans le groupe B_1, il convient de placer la bande ultra-violette $^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$ de NH.

Quant aux émissions des groupes B_2 et C_2, leur absence peut s'expliquer de plusieurs façons, comme nous l'avons dit plus haut. La bande $c^1\Pi \rightarrow a^1\Delta$ de NH n'a jamais été signalée dans les spectres de comètes décrits dans la littérature, il convient donc de la placer dans le groupe C_2.

D'une manière générale, remarquons encore que la classification ainsi obtenue présente certainement des imperfections résultant de

	B_1	B_2	C_1	C_2		B_1	B_2	C_1	C_2
CH+				4 248 à 53		5 185-86		5 177-82	5 171
		4 278	4 266-75			5 197	5 194	5 203	5 207 à 11
CH		4 285 à 4 317		4 283		5 243	5 214	5 246 à 58	5 216 à 39
	4 321 (?)		4 333 à 51					5 263 (?)	5 271 à 92
			4 356				5 296		5 299
C_2		4 375-83	4 362-65	4 370-71			5 302-09	5 318-24 (?)	5 305
		4 386-92	4 397	4 398 à 4 405				5 327-33	
			4 410			5 337	5 340	5 346-56	
	4 413		4 417-19 (?)			5 381 à 87	5 364-72	5 360 (?)	5 399 à 5 408
		4 427 (?) à 35		4 436 à 45		5 425 à 29	5 435-39	5 412-18	
		4 447 à 50				5 442-43	5 450-53	5 464 (?)	
	4 451-52	4 456		4 457 à 64			5 474 à 83		5 486
	(4 472)	4 467	4 470 à 93				5 492 à 95		5 501-07
			4 502 à 32 *	(4 516)	C_2	5 517 (?)	5 509 à 27		5 549 à 57
		4 535	4 536 à 45 *	4 547 à 52			5 560 à 99		5 611 à 30
CN	4 572-73		4 555 *	4 557 à 66		5 696	5 638 à 72	5 677 à 93	
	(4 578)		4 576 à 89 *	4 593 (?)		5 703	5 706 à 08	5 719 à 22	5 713
	4 595			4 599 (?)	CN			5 731 à 52	
	4 604 à 08		4 603 *					5 755 à 80	5 792 (?)
	4 614	4 620 à 24	4 618-27 (?)	4 613 (?)				5 795 (?)	5 812
	4 629-31	4 636 à 42 (?)	4 633 *					5 808-15	5 823 (?)
			4 645-48	4 650-57				5 834	5 846 (?)
		4 659-60	4 662 à 69					(5 869)	5 855 à 85
			4 689	4 671 à 85				5 888-93	5 904 à 26
C_2	4 710 (?)	4 719	4 707	4 713		5 972 à 77		5 931 à 65	(5 954)
	4 722	4 736 à 39			CN	6 004 à 10		5 995	
	4 743 à 52	4 760		4 755-58			(6 025)	6 019 à 32	
	4 779 à 83	4 773	4 786	4 763-75	C_2	6 044 à 54	6 073-75 (?)	6 081 à 6 109	6 128-33
	4 789					6 121			
	4 838-39							6 138 à 66	6 170
	4 866-67		4 875					6 178 à 98	
	4 878 à 85		4 893 à 4 900		CN			6 211-14	
	4 922 à 26		4 930-37					6 235-48	6 231 (?)
	4 945-62	4 959	4 954	4 967-80		6 296 à 6 300		6 274 à 88	6 262-67
	4 995-98	5 003	5 006	5 014 à 36				6 321-27	6 309
		5 042 à 60		5 070-73 (?)	CN	6 333 à 60 (?)		(6 345)	6 368 à 76
C_2		5 121 à 24	5 110 à 18 (?)	5 075 à 5 107		6 431 à 37		6 386 à 6 411	
		5 165 à 68		5 127 à 62					

* En bonne coïncidence avec les raies de la bande 4 502 de NH. (?) indique qu'un doute subsiste quant à l'identification de l'émission cométaire.

lacunes dans les observations des comètes, et de la présence d'autres molécules qui ont pu masquer certaines émissions des molécules formées d'azote et d'hydrogène pourtant présentes dans la comète (d'où le passage d'émissions des groupes d'indice 1 aux groupes d'indice 2); ceci a pu se produire particulièrement dans les domaines spectraux où l'on observe des bandes de C_2, CN, CH ou CH^+.

Le tableau IV fait connaître la composition des différents groupes de raies auxquels on est ainsi conduit ; en marge, on trouvera l'indication des domaines dans lesquels C_2, CN, etc., ont pu introduire des inexactitudes.

L'examen des spectres de comètes pris à différentes distances héliocentriques permet encore de distinguer les raies des groupes obtenus. Il est rare malheureusement que l'on trouve dans les publications le résultat des mesures faites sur plusieurs clichés d'une même comète, on ne trouve généralement que le résultat global de ces mesures, aussi mettrai-je à profit la publication de Swings, McKellar et Minkowski, dans laquelle sont décrits sept spectres de la comète Cunningham entre 4 838 et 6 430 Å, pour des distances héliocentriques variant de 0,49 à 0,85, pris à l'observatoire McDonald, ainsi qu'un spectre de cette comète ($d_{hc} = 0{,}48$) et six spectres de la comète Whipple, entre 5 694 et 7 040 Å (d_{hc} comprises entre 1,38 et 1,45), pris à l'observatoire Victoria.

Tableau V. — *Classification des raies des comètes Cunningham et Whipple II observées à différentes distances héliocentriques* (d'après (29)).

a : R. fréquentes		b R. assez fréquentes		c : R. peu fréquentes	
B_1	C_1	B_1	C_1	B_1	C_1
4 838,7			4 875,3	(*g*) 4 866,5	
4 922-25	4 954			(*g*) 4 962,9	(*g*) 4 937,2
					(*g*) 5 006
		5 243,1	5 316 à 18	(*g*) 5 185,5	(*g*) 5 258,3
		5 336,6	5 327		
		5 383 à 91	5 333,0		(*g*) 5 677-81
5 425 à 29		5 443-44	5 731,5		5 719-22
5 695,6 à 5 705	5 892,6		5 740.8		
5 976,4	5 995-96		5 752-56	V 6 008-09	(*g*) 6 080,1
	6 015 à 21	6 051 à 55			V 6 138 (?)
	6 096-98		6 109		(*g*) 6 164,8
	6 119-21				V 6 182-88
					V 6 234,6
6 292 à 6 304				(*g*) 6 332,6 (?)	(*g*) 6 327,5 (?)

Dans chacun des groupes B_1 et C_1, on peut alors distinguer les raies d'après la fréquence de leur apparition : *a*) raies observées pratiquement à toute distance héliocentrique ; *b*) raies assez fréquentes (observées une fois sur deux environ) ; *c*) raies observées une fois ou deux seulement ; enfin *d*) raies qui n'ont pas été observées dans les comètes considérées. Le tableau V fait connaître la classification des raies observées (*a*, *b* et *c*) à laquelle j'ai été conduit.

Les raies les plus fréquentes (*a*) sont aussi, pour la plupart, celles que l'on observe le plus fréquemment dans le spectre des comètes considérées dans leur ensemble (à ce point de vue, il conviendrait d'ajouter la raie C_{1b} 5 731,5, qui deviendrait C_{1a}).

On remarquera le comportement différent dans les comètes des raies intenses 4 838,7 (B_{1a}) et 4 866,5 (B_{1c}), ainsi que celui des raies intenses 5 707 (B_2) et 5 703 (B_{1a}), raies que rien ne distinguait dans les spectres obtenus au laboratoire. L'émission 5 707-5 703 figure parmi les bandes attribuées à la molécule NH_2 (11), l'étude des spectres de comètes permet alors de distinguer deux groupes de bandes de NH_2 : 1) bandes fréquemment observées dans les comètes : 4 925, 5 429, 5 703, 5 976 et 6 300 (groupe B_{1a}) ; 2) bandes que l'on n'observe pas dans les comètes étudiées : 4 719, 5 166, 5 707 (groupe B_2).

Dans les groupes B_{1c} et C_{1c}, la quasi-totalité des raies observées à l'observatoire McDonald est formée de raies apparues aux grandes distances héliocentriques, cela n'est probablement pas un effet du hasard, pour indiquer cette particularité, j'ai placé la lettre *g* en avant (une seule exception : 5 719-22).

J'ai déjà attiré l'attention plus haut sur les erreurs que pouvaient entraîner les imperfections des spectres et de leur description, il est évident que ces imperfections interviennent au maximum lorsque l'on considère chaque spectre séparément, aucune compensation ne pouvant alors se produire. C'est sans doute ce qui explique qu'entre 6 000 et 6 300 Å la plupart des raies du groupe *c* observées à l'observatoire de Victoria (indiquées par la lettre V) n'ont pas été observées à l'observatoire McDonald, bien que la comète Cunningham ait été observée par les deux observatoires à des distances héliocentriques comparables ($d_{hc} = 0{,}48$ et $d_{hc} = 0{,}49$ et 0,52).

Une des sources d'imperfection des documents utilisés réside certainement dans l'utilisation de tableaux récapitulatifs de longueurs d'onde au lieu des clichés eux-mêmes ou de tableaux détaillés des mesures faites sur ces clichés. Lors de l'identification d'émissions cométaires à partir de très bons spectres de la comète Honda-Bernasconi (1948 *g*) obtenus à l'observatoire de Haute-Provence et décrits par Fehrenbach et Courtes (6), j'ai constaté combien de tels tableaux, forcément incomplets, se prêtaient mal à une exploitation systématique des documents obtenus : on arrive à des résultats beaucoup plus concluants lorsque l'on se reporte aux spectres eux-mêmes. C'est ce que j'ai montré (25)

en utilisant l'enregistrement d'un spectre reproduit dans (6). Lorsque l'on cherche à suivre le comportement des raies, cette remarque prend évidemment encore plus d'importance.

Dans le cas de la comète Honda-Bernasconi, l'examen d'un seul spectre reproduit entre 5 700 et 6400 Å ne permet pas de suivre les variations des radiations présentes, remarquons seulement la présence de la raie 5812 Å, aussi intense que les raies 5 702 et 5 732 Å, alors que cette radiation n'avait été observée dans aucune des comètes considérées précédemment, d'où le passage de cette raie du groupe C_2 au groupe C_1, dans lequel on la rangera avec les raies les moins fréquentes (C_{1c}). Dans le tableau récapitulatif donné par les auteurs, cette raie est indiquée avec une intensité bien plus faible, ce qui laisse penser que son comportement est bien différent de celui des autres raies; ceci montre combien la comparaison des différents spectres de cette comète serait utile.

Pour compléter cette étude, j'ai tenté d'utiliser des spectres de très bonne qualité, pris et mesurés à l'observatoire de Lyon, et mis à ma disposition par M. J. Dufay, Directeur de l'observatoire. Bien que la dispersion obtenue soit relativement faible, quelques-uns ont permis d'obtenir des renseignements précieux sur les principales émissions (Cf. (3)). La recherche et l'identification de raies plus faibles sont par contre assez malaisées, aussi ne parlerai-je pas des groupements auxquels j'ai été conduit, l'incertitude qui subsiste sur l'identification de ces raies faibles, même dans la partie violette des spectres, enlevant beaucoup de valeur à ces groupements.

CONCLUSIONS

La comparaison des spectres de l'ammoniac obtenus au laboratoire dans des conditions diverses (pression, intensité de l'excitation) permet de distinguer plusieurs groupes d'émissions dans le spectre de ce gaz : groupes A, B et C. L'absence de raies du groupe A dans le spectre de la flamme montre que le spectre est particulièrement sensible aux variations de l'intensité de l'excitation.

Un fractionnement plus poussé du spectre de l'ammoniac ne peut être entrepris avec quelque chance de succès qu'à partir de renseignements très complets et précis ; il ne peut être poursuivi avec les renseignements tirés des publications faites jusqu'ici sur le spectre de l'ammoniac, renseignements trop fragmentaires (domaine spectral réduit) et incomplets (les émissions les plus intenses seules sont signalées).

Les spectres de comètes peuvent être utilisés pour poursuivre ce travail, bien que ces spectres soient obtenus dans de moins bonnes conditions et avec une dispersion plus faible que les spectres de laboratoire.

Mais, là encore, la publication condensée du résultat des observations ne permet pas de tirer le meilleur parti de très bons documents, c'est ce que montre le cas de la raie 5 812 Å.

La décomposition du spectre de l'ammoniac obtenue dans ce travail doit donc être considérée comme une première tentative d'analyse de ce spectre, tentative qui pourra être améliorée : 1° par une étude plus approfondie du spectre de la flamme de l'ammoniac brûlant dans l'oxygène, ou de l'hydrogène brûlant dans N_2O ;

2° par une étude systématique des variations du spectre de l'ammoniac obtenu par décharge électrique lorsque l'on fait varier l'intensité de la décharge, pour plusieurs valeurs de la pression ;

3° par une étude détaillée des spectres de comètes existant actuellement ou à venir, principalement lorsque l'on peut disposer de plusieurs spectres de la même comète à des distances héliocentriques différentes.

Observatoire de Lyon, Saint-Genis-Laval (Rhône).

BIBLIOGRAPHIE

1. R. T. Birge. — *Bull. Nat. Res. Co.*, 1926, **11**, 69.
2. Dibbits. — *Pogg. Ann.*, 1864, **122**, 518.
3. J. Dufay et M. Bloch. — *Ann. d'Astroph.*, 1948, **11**, 58 et 107 ; *Publications de l'Observatoire de Lyon*, **4**, nos 26 et 27.
4. Eder. — *Denkschrift der Wiener Akad.*, 1893, **60**, 1.
5. Farkas et Harteck. — *Zeits. f. physik. Chemie*, 1934, **25** B, 257.
6. Fehrenbach et Courtes. — *Ann. d'Astroph.*, 1949, **12**, 66.
7. Fowler et Badami. — *Proc. Roy. Soc. of London*, 1931, A **133**, 325.
8. Fowler et Gregory. — *Philos. Transac.*, 1919, A **218**, 351.
9. A. G. Gaydon. — *Proc. Roy. Soc. of London*, 1942, A **181**, 197.
10. M. Guillery. — *Zeits. f. Physik*, 1927, **42**, 121.
11. G. Herzberg et D. A. Ramsay. — *Disc. Faraday Soc.*, 1953, **14**, 11.
12. T. Hori. — *Zeits. f. Physik*, 1929, **59**, 101.
13. Hulthén et Nakamura. — *Nature*, 1927, **119**, 235.
14. J. Janin et A. Crozet. — *Ann. de l'Université de Lyon*, 1948, 3.
15. S. Leach et G. Pannetier. — *J. de Phys. et Radium*, 1954, **15**, 413.
16. Lecoq de Boisbaudran. — *C. R. Ac. des Sc.*, 1885, **101**, 42.
17. E. P. Lewis. — *Astroph. Journal*, 1914, **40**, 154.
18. Lunt, Pearse et Smith. — *Proc. Roy. Soc. of London*, 1935, A **151**, 602.
19. Lunt, Pearse et Smith. — *Proc. Roy. Soc. of London*, 1936, A **155**, 173.
20. Mitscherlich. — *Philos. Mag.*, 1864, **28**, 169.
21. R. W. B. Pearse. — *Proc. Roy. Soc. of London*, 1934, A **143**, 112.
22. Pearse et Gaydon. — *Identification of Molecular Spectra*, 2e édit., Chapman et Hall, Londres, 1950.
23. P. Proisy. — *Annales de Physique*, 1953 [12], 8, 5 ; *Publ. Observ. de Lyon*, 3, no 20.

24. P. Proisy. — Colloque International d'Astroph., *La Physique des Comètes*, Liège, sept. 1952, 204; *Mém. Soc. Roy. des Sc. de Liège*, 1953 [4], **13**, 164; *Publ.. Observ. de Lyon*, **3**, n° 21.
25. P. Proisy. — *C. R. Ac. des Sc.*, 1953, **236**, 2034.
26. A. Reis. — *Zeits. f. physik. Chemie*, 1911, **76**, 560.
27. W. B. Rimmer. — *Proc. Roy. Soc. of London*, 1923, A **103**, 696.
28. Schuster. — *Report British Assoc.*, 1872, 28.
29. P. Swings, A. McKellar et R. Minkowski. — *Astroph. J.*, 1943, **98**, 142.

SUR LE ROLE DU RÉCEPTEUR DANS LA DÉTERMINATION DES ÉLÉMENTS D'UN SPECTROMÈTRE A RÉSEAU : APPLICATION A L'INFRAROUGE LOINTAIN ($20\ \mu < \lambda < 1000\ \mu$) (1)

Par M. A. HADNI

SOMMAIRE. — Au cours de cette discussion, on passera en revue les récepteurs et les sources qui ont donné les meilleurs résultats dans l'infrarouge lointain. On essaiera, en conclusion, de déterminer les progrès que l'on peut attendre de l'instrumentation dans cette région du spectre que la technique des ondes millimétriques n'a pas encore pu aborder de façon courante par ses propres moyens.

INTRODUCTION

Pour les spectroscopistes qui font de la physique moléculaire, le grand problème expérimental est souvent celui de la plus petite limite de résolution qu'ils pourront atteindre. De quoi dépend-elle ? Jusqu'où pourra-t-on aller ? A quel prix ?

Nous nous intéresserons spécialement ici au cas de la spectrométrie à réseau dans l'infrarouge lointain qui est un peu spécial. Mais certaines de nos remarques pourraient évidemment s'appliquer à d'autres régions du spectre et parfois aux spectromètres à prismes.

Dans le cas qui nous intéresse, il est facile de concevoir des spectromètres dont la limite de résolution soit très petite. D'une part, les surfaces optiques (miroirs, prismes ou réseaux) n'ont besoin que d'une précision de quelques franges visibles et les réseaux ne comprennent

(1) Ce mémoire fait partie d'une communication présentée à la Société française de Physique, le 2 mars 1956.

que quelques traits par millimètre dont le profil peut être particulièrement soigné. D'autre part, une limite de résolution de 1 cm^{-1} qui, vers 1 μ (10 000 cm^{-1}), demande un pouvoir séparateur de 10 000, n'exige vers 200 μ (50 cm^{-1}) qu'un pouvoir séparateur de 50 beaucoup plus facile à obtenir puisque le rapport $F/\Delta x$ qui lui est proportionnel est devenu 200 fois plus petit : les fentes deviennent très larges par rapport à la distance focale et l'on peut tolérer des aberrations très importantes. Malheureusement, lorsqu'ils sont réalisés, il arrive que les expérimentateurs s'aperçoivent, faute d'un récepteur suffisamment sensible, que les fentes grandes ouvertes et le récepteur complètement éclairé, l'appareil enregistreur ne donne aucun signal détectable. Il semble donc prudent et raisonnable de déterminer le spectromètre en fonction du détecteur souvent coûteux, difficile à se procurer et, de toutes façons, très délicat à modifier comme à construire. On trouvera un exposé complet sur les instruments et méthodes pour la mesure de l'énergie radiante dans le 10e chapitre de l'ouvrage de M. Surugue : *Techniques générales du laboratoire de physique*, rédigé par J. Lecomte (9).

BIBLIOGRAPHIE

Peu de spectroscopistes cependant ont considéré ce problème si ce n'est Sutherland (1) en 1948 et Strong (12) en 1949. Ils arrivent, indépendamment l'un de l'autre, à une même formule qui exprime la limite ultime $\Delta\nu_0$ de résolution du spectromètre en fonction de la limite de sensibilité W_0 du récepteur exprimée en watts par exemple, du facteur B_0 de brillance de la source (B_0 est tel que la loi de Rayleigh-Jeans puisse s'écrire : $B_\lambda = \frac{B_0 \ \Theta}{\lambda^4}$, Θ étant la température absolue) et d'un certain nombre de paramètres du spectromètre ($F =$ longueur focale commune au collimateur et à l'objectif de chambre, $A =$ aire du réseau, $l =$ hauteur commune des fentes, $\mathcal{T} =$ coefficient de transmission du système, $\frac{d\varphi}{d\lambda} =$ dispersion angulaire du réseau) :

$$\Delta\nu_0 = \left[\frac{F \ W_0}{B_0 . \Theta . A . l . \mathcal{T} . \frac{d\varphi}{d\lambda}}\right]^{\frac{1}{2}}. \qquad (1)$$

Cette formule a rendu à leurs auteurs d'excellents services. Strong a montré, en particulier, la supériorité des réseaux sur les prismes, rejoignant ainsi les vues de M. Jacquinot (6). Sutherland a été plus loin en développant l'expression de W_0 en fonction de trois paramètres plus précis du récepteur : τ sa constante de temps, σ sa sensibilité en $\mu V/\mu W$ d'énergie radiante non modulée et μ, valeur moyenne du carré du bruit de fond, rapporté à l'unité de bande passante ($\overline{V^2_{\text{bruit}}} = \mu . \Delta f$).

Il a montré que la plus petite impulsion d'énergie $U_0 = W_0 . \tau$, qu'il faut envoyer sur le récepteur pour donner un signal décelable, était inversement proportionnelle à $\frac{\sigma}{\sqrt{\mu . \tau}}$. Cette expression définit donc un facteur de mérite pour le récepteur faisant intervenir la sensibilité σ, la rapidité τ et le bruit de fond μ. Sutherland en déduit finalement une relation entre la vitesse d'enregistrement du spectre et la limite de résolution.

Pour le problème particulier qui nous intéresse, la formule (1) n'est toutefois pas entièrement satisfaisante. Elle ne fait intervenir le récepteur que par le paramètre W_0. Celui-ci fixé, on pourrait donc croire que le récepteur est bien déterminé et la formule (1) semblerait montrer que la limite de résolution dépend alors de la surface du réseau, de la hauteur des fentes et de la longueur focale adoptée. En fait, ces grandeurs sont étroitement liées à la géométrie de la cible du récepteur qui fait intervenir de nouveaux paramètres aussi importants que W_0. Ce sont les dimensions y_0 et Δx_0 de la cible et les ouvertures angulaires maxima du faisceau que sa géométrie lui permet de recevoir : α_0 en largeur et β_0 en hauteur. Dans notre étude, ces paramètres élémentaires interviendront. De plus, comme Sutherland, nous essaierons d'expliciter W_0 en faisant intervenir les trois facteurs σ, τ, μ. Nous irons même un peu plus loin dans l'analyse en remarquant que $\mu = \mu_0 . A_0$ en désignant par $A_0 = y_0 . \Delta x_0$, l'aire de la cible du récepteur (si l'on associe par exemple deux récepteurs en série, la résistance double et $\overline{V^2_{\text{bruit}}}$ double, d'après la loi de Johnson). En reprenant les notations de Sutherland, on trouve :

$$W_0 = 1{,}567 q M_0 \frac{\sqrt{\mu_0}\sqrt{A_0}}{\sigma\sqrt{T}} \qquad (2)$$

où T est la constante de temps du filtre à la sortie de l'amplificateur, généralement très supérieure à τ, q un paramètre compris entre 6 et 8 (1) et M_0 la valeur minimum du rapport signal/bruit que l'on se donne.

Les paramètres y_0, Δx_0, α_0, β_0, σ, T, μ_0 sont indépendants alors que les paramètres de la formule (1) ne le sont pas toujours. Par exemple, on n'a pas le droit, dans la formule (1), de faire varier l ou $\frac{d\varphi}{d\lambda}$ ou F en laissant W_0 constant car si le récepteur est correctement utilisé (cible entièrement recouverte), il faut généralement augmenter son aire en même temps que ces divers paramètres et W_0 varie comme $\sqrt{A_0}$ pour un même type de récepteurs. La formule (1) n'est acceptable que si l'on reste dans des conditions où une partie seulement de la cible est employée. Elle n'exprime donc pas la limite ultime de résolution que permet le récepteur.

Dans l'exposé qui suit, nous ne négligerons donc pas les paramètres géométriques du récepteur et pour cela, après la notion du flux minimum décelable, nous préciserons l'étendue maximum du faisceau que peut recevoir le récepteur. On en déduira immédiatement la plus petite limite de résolution qu'autorise le détecteur considéré et diverses applications concernant les récepteurs et les spectromètres à réseau.

I. — Flux minimum décelé par le récepteur.

Il est d'usage, chez les constructeurs d'exprimer la sensibilité des récepteurs pour l'infrarouge par le nombre σ de microvolts fournis pour un microwatt d'énergie rayonnante reçue (ex. 5 $\mu V/\mu W$ pour une thermopile moderne).

La différence de potentiel minimum que l'on peut détecter dans une thermopile ou un bolomètre est déterminée principalement, à la température ordinaire, par l'agitation thermique des électrons dans le récepteur (par ex. la valeur quadratique moyenne du bruit de fond vaut $0,3 . 10^{-9}$ V dans une résistance de 9 Ω à 300° K lorsqu'on l'observe avec une constante de temps de 5 secondes).

On peut donc calculer le flux minimum que détecte le récepteur. Pour la thermopile considérée dans les conditions précisées ci-dessus, on trouve $W_0 = 0,5 . 10^{-10}$ W.

II. — Étendue maximum du faisceau reçu par le récepteur.

Le flux reçu s'écrit : $\Phi = \mathfrak{T} . B_\nu . E . \Delta\nu$; $\Delta\nu$ représente la largeur spectrale isolée par le spectromètre et reçue par le récepteur ; B_ν, la brillance moyenne de la source pour les radiations de fréquence comprises entre ν et $\nu + \Delta\nu$; E l'étendue du faisceau et $\mathfrak{T}$ le coefficient de transmission de l'ensemble du spectromètre. On suppose que $\mathfrak{T}$ et B_ν ne varient pas sensiblement dans l'intervalle $\Delta\nu$, restriction importante si l'on envisage un spectre de raies.

III. — La limite de résolution d'un spectromètre idéal est déterminée par le seul récepteur.

1) **Utilisation optimum du récepteur.** — Le flux qui tombe sur le récepteur n'est décelé que s'il est au moins égal à W_0. Par suite,

$$\Delta\nu \geqslant \frac{W_0}{\mathfrak{T} . B_\nu . E} .$$

Le récepteur travaille donc dans les meilleures conditions lorsque l'étendue E du faisceau atteint le maximum E_0 défini par la géométrie du récepteur. La cible doit être entièrement éclairée et l'ouverture du faisceau égale au maximum défini par la fenêtre de la thermopile.

2) **Facteur de mérite du récepteur.** — La grandeur qui caractérise l'intérêt spectroscopique d'un récepteur n'est pas W_0 mais le rapport :

$$\frac{W_0}{E_0} = \frac{1}{F'}.$$

W_0 s'exprime par l'équation (2), d'autre part : $E_0 = y_0 . \Delta x_0 . \Omega_0$ (Ω_0 représente l'angle solide sous lequel, de la cible, on voit la fenêtre du récepteur). D'où, à un facteur constant près $\left(F' = \frac{F}{1,5679 q M_0}\right)$:

$$F = \frac{\sigma\sqrt{T}\sqrt{A_0\Omega_0}}{\sqrt{\mu_0}}. \qquad (3)$$

F exprimera le facteur de mérite du récepteur concernant le point de vue qui nous intéresse.

Sutherland a donné, comme nous l'avons rappelé, une définition où l'aire A_0 de la cible n'intervient pas et où la constante de temps τ figure au dénominateur parce qu'on s'intéresse davantage à mesurer de petites impulsions d'énergie que des flux de faible densité. R. C. Jones (7), dans une étude approfondie des récepteurs d'énergie électromagnétique, définit le facteur de mérite des détecteurs du type thermopile et bolomètre par l'expression : $M_2 = \frac{\sqrt{A_0}}{W_0 \ \tau}$ où l'aire sensible intervient mais où la constante de temps τ figure aussi au dénominateur. Ces définitions ont chacune leur intérêt pour des types de problèmes différents et il ne faut donc pas s'étonner qu'elles conduisent à apprécier différemment les divers types de récepteurs. Par ordre de mérite décroissant on trouve, suivant Sutherland, les bolomètres supraconducteurs, les thermopiles du type de Schwartz, puis le récepteur pneumatique ; R. C. Jones met aussi en tête les bolomètres supraconducteurs, puis vient le récepteur pneumatique et enfin, beaucoup plus

TABLEAU I

Récepteur	A mm²	$W_0(10^{-10}$ W)	A/W_0	T millisec.	M_2
Bolomètre supra conducteur.	1,8	0,22	8,3	10	13,9
Récepteur pneumatique . .	7	1,28	5,5	5	4,7
Thermopile Perkin . .	0,4	3,47	0,12	7	0,51
Thermopile Schwartz. . .	4	29	0,14	20	0,05

loin, les thermopiles du genre Perkins et enfin du type Schwartz. En utilisant les données numériques qu'il fournit sur ces différents récepteurs et en donnant à la constante de temps T du filtre de sortie de l'amplificateur une même valeur pour ces différents récepteurs, on peut calculer le facteur de mérite F que nous avons défini. Il conduit à une classification assez proche de celle de R. C. Jones. Le tableau I résume quelques-unes de ces données numériques.

3) **Bande passante spectrale minimum.** — A tout récepteur correspond donc une bande passante minimum dont la largeur :

$$\Delta\nu_0 = \frac{W_0}{\mathcal{T}.B^{\nu}.E_0} \tag{4}$$

mesure la limite de résolution qu'aucun spectromètre ne peut dépasser s'il utilise ce récepteur. Elle varie avec la fréquence étudiée et conditionne, en chaque point du spectre, les caractéristiques du spectromètre qui donnera la meilleure résolution en ce point.

4) **Variation de la limite de résolution lorsqu'on se déplace dans le spectre.** — Les sources dont on dispose n'étant pas des corps noirs, on ne fera pas d'application numérique absolue. Dans l'infrarouge très lointain ($\nu < 250$ cm^{-1}), on peut supposer, pour simplifier, que la source est un corps gris dont la brillance suit, à un facteur numérique près, la loi de Rayleigh. Dans une échelle de fréquence, la brillance s'écrit donc $B_\nu = k'\nu^2$. On en déduit : $\Delta\nu_0 = K/\nu^2$. La limite de résolution $\Delta\nu$ apparaît inversement proportionnelle au carré de la fréquence étudiée et le pouvoir séparateur maximum $\mathcal{R}_0 = \frac{\nu}{\Delta\nu_0}$ se trouve proportionnel au cube de la fréquence. La considération de tous les paramètres indépendants d'un récepteur donné nous conduit donc à un résultat différent de celui donné par Strong : $\Delta\nu_0 = K/\nu$. Nous avons expliqué plus haut les causes de cette divergence (Strong ne précise pas de quelle façon le récepteur est utilisé). De toutes façons l'infrarouge lointain apparaît très défavorisé et un récepteur qui donnerait 1 cm^{-1} dans les ondes millimétriques permettrait une limite de résolution considérablement plus petite dans les premières octaves. Le problème serait alors celui du disperseur. Ces limites, permises par la sensibilité du récepteur, ne sont évidemment atteintes que si les aberrations optiques du montage sont suffisamment réduites. On y arrive assez facilement dans l'infrarouge lointain, mais ce point devra être, chaque fois, vérifié. Il faudra s'assurer en particulier que la diffraction n'est pas gênante.

IV. — La longueur focale optimum d'un spectromètre n'est pas absolument déterminée par le récepteur.

On montre aisément que dans le blaze le pouvoir séparateur d'un spectromètre à réseau est défini par la largeur Δx des fentes, l'angle de « blaze » φ du réseau et la longueur focale F, suivant la relation approchée $R \simeq 2F \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\Delta x}$; Δx est égal à la largeur de la cible du récepteur si on la place exactement dans le plan de la fente de sortie. Mais il n'en est souvent pas ainsi. Beaucoup de montages comprennent par exemple un miroir elliptique qui forme une image très réduite de la fente de sortie sur le récepteur. On introduit ainsi une nouvelle variable, le grandissement γ de ce miroir qui, s'ajoutant aux paramètres qui déterminent géométriquement le récepteur (hauteur y_0, largeur Δx_0 de la cible et ouvertures angulaires maxima α_0 et β_0 du faisceau qui arrive sur la cible), permet de calculer les dimensions de la fente de sortie et les ouvertures du faisceau qui l'éclaire. On a en particulier :

$$\Delta x = \gamma \,.\, \Delta x_0 \,; \qquad \alpha = \frac{\alpha_0}{\gamma}\,.$$

On doit donc écrire $R = \frac{2F \,.\, \operatorname{tg} \varphi}{\gamma \,.\, \Delta x_0}$ et la condition énergétique $\Delta \nu \geqslant \Delta \nu_0$, soit $R \leqslant R_0 = \frac{\nu}{\Delta \nu_0}$, s'écrit donc :

$$\frac{F}{\gamma} \leqslant \frac{\mathcal{R}_0 \,.\, \Delta x_0}{2 \operatorname{tg} \varphi}\,. \tag{5}$$

Ainsi, pour un récepteur donné, travaillant avec une constante de temps fixée, la longueur focale du spectromètre qui, en ce point du spectre, donne la meilleure résolution, se trouve proportionnelle au grandissement du miroir auxiliaire qui forme une image finale de la fente de sortie sur le récepteur :

1) si le miroir est donné, la longueur focale optimum est déterminée en tout point du spectre et varie comme R_0,

2) si la longueur focale est imposée, par exemple pour obtenir une certaine qualité de l'image monochromatique de la fente d'entrée dans le plan de la fente de sortie, c'est le grandissement minimum du miroir auxiliaire qui se trouve imposé.

En résumé, le récepteur ne détermine pas la longueur focale d'un spectromètre, mais le rapport F/γ qui varie comme R_0, c'est-à-dire comme ν^3 dans la mesure où la source suit la loi de Rayleigh.

V. — Les seules données concernant le récepteur déterminent les dimensions maxima du réseau.

La largeur optimum L de la section droite du faisceau diffracté par le réseau est déterminée par la longueur focale F du spectromètre et par l'ouverture angulaire α du faisceau qui éclaire la fente de sortie :

$$L = F.\alpha.$$

Or :

$$F \leqslant \frac{R_0}{2 \operatorname{tg} \varphi} \gamma \Delta x_0 \qquad \text{et} \qquad \alpha \leqslant \frac{\alpha_0}{\gamma},$$

d'où :

$$L \leqslant L_0 = \frac{R_0}{2 \operatorname{tg} \varphi} . \alpha_0 . \Delta x_0. \tag{6}$$

On voit que le paramètre γ ne figure pas dans l'expression de L_0. La largeur de la section droite du faisceau diffracté par le réseau a une valeur maximum L_0 qui ne dépend que du récepteur, de la constante de temps avec laquelle on l'utilise et de la région du spectre étudiée. Elle varie comme R_0, c'est-à-dire approximativement comme ν^3. Donc, si l'on ne change pas de récepteur lorsqu'on se déplace vers les grandes longueurs d'onde, il faudra prendre des réseaux de plus en plus petits. L_0 est une valeur maximum correspondant à la plus petite limite de résolution que permet d'obtenir le récepteur considéré. Si l'on utilise un faisceau diffracté de largeur $L > L_0$, on est conduit soit à augmenter F et à réduire la largeur spectrale de la fente de sortie, soit à augmenter α et à former une image finale qui déborde le contour de la cible. Dans les deux cas, on envoie sur la cible un signal insuffisant.

VI. — Le récepteur détermine la « surpuissance » du réseau à utiliser.

On peut appeler (6) « surpuissance du réseau » d'un spectromètre, le rapport $S = \frac{R_T}{R_e}$ du pouvoir séparateur théorique R_T du réseau, au pouvoir séparateur R_e effectivement réalisé dans le spectromètre.

En supposant que les dimensions du réseau et le pouvoir séparateur qu'on lui demande soient déterminés par les considérations énergétiques développées plus haut, c'est-à-dire essentiellement par le récepteur, on a :

$$R_e = R_0 \qquad \text{et} \qquad L_0 = \frac{R_0}{2 \operatorname{tg} \varphi} \alpha_0 \Delta x_0$$

(largeur apparente du réseau vu du côté de l'objectif de chambre). On supposera, de plus, que la distance apparente de deux traits du réseau est égale à la longueur d'onde λ étudiée dans le spectre du premier

ordre. D'où, pour cette radiation, $R_T = \frac{L_0}{\lambda} = \frac{R_0 \nu \alpha_0 \Delta x_0}{2 \operatorname{tg} \varphi}$. Si l'on exprime, par exemple, Δx_0 en centimètres et ν en nombre d'ondes par centimètre, on a donc :

$$S = \frac{\alpha_0 . \Delta x_0}{2 \operatorname{tg} \varphi} . \nu. \qquad (7)$$

On voit que, dans les conditions où nous avons établi cette formule, la surpuissance des réseaux utilisés diminue constamment lorsqu'on se déplace vers les ondes millimétriques. Il est conseillé (6) de ne pas travailler avec $S < 3$ (3). Faute de récepteur plus sensible, on pourra peut-être arriver à $S = 1$, mais au delà, la diffraction rend toute étude impossible avec le détecteur considéré employé dans un spectromètre à réseau.

VII. — Applications numériques.

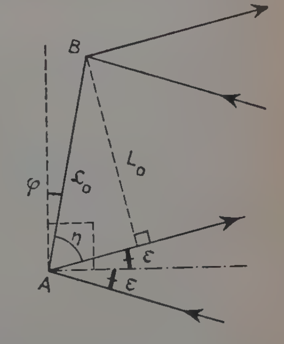
L'expérience nous a montré que, pour $\nu = 250$ cm^{-1}, la limite de résolution atteignait facilement 2 cm^{-1} avec la thermopile que nous avons considérée au paragraphe 1 et en utilisant comme source une baguette de carbure de silicium chauffée au jaune orangé (5). Dans des conditions expérimentales plus favorables (réseau et spectromètre mieux adaptés), il semble qu'on puisse espérer, dans cette région du spectre, $\Delta\nu = 0,2$ cm^{-1}, soit $R = 1\,250$.

1) $\nu = 100$ cm^{-1} ; en utilisant la même thermopile avec la même constante de temps et en supposant que l'émission de la source considérée ci-dessus suive la Loi de Rayleigh, on trouve $\Delta\nu = 1,25$ cm^{-1}, soit :

$$R_0 = 80.$$

a) Largeur L_0 de la section droite du faisceau diffracté par le réseau : en supposant $2 \operatorname{tg} \varphi = 1 (\varphi = 26°)$, $\Delta x_0 = 0,4$ mm ; $\alpha_0 = \frac{1}{0,65}$, et en prenant $R_0 = 80$, on trouve $L_0 = 50$ mm.

b) Largeur $\mathcal{L}_0$ du réseau : en désignant par 2ε l'angle des faisceaux incident et diffracté par le réseau, et par φ l'angle que forment les facettes élémentaires et la surface macroscopique du réseau, on a (fig. 1) :



$$L_0 = \mathcal{L}_0 . \sin \eta = L_0 . \cos (\varepsilon + \varphi),$$

soit

$$\mathcal{L}_0 = \frac{L_0}{\cos (\varepsilon + \varphi)}.$$

On a supposé $\varphi = 26°$; en prenant $\varepsilon = 10°$, on a $(\varepsilon + \varphi) = 36°$ et $\cos (\varepsilon + \varphi) = 0,8$, soit $\mathcal{L}_0 = 63$ mm.

c) Pouvoir séparateur théorique du réseau : supposons qu'il comprenne 8 traits par millimètre et soit utilisé dans le premier ordre. Le nombre total de traits est de 504 et le pouvoir séparateur théorique lui est égal, il est 6 fois plus grand que le pouvoir séparateur que l'on ne peut espérer dépasser avec la sensibilité du récepteur considéré. La surpuissance $S = 6$ est donc très suffisante.

2) $\nu < 100$ cm^{-1} : l'extrapolation précédente n'est guère applicable. D'une part, il devient possible d'utiliser l'arc au mercure dont 1/4 seulement de l'émission est d'origine thermique dans cette région et dont la brillance semble diminuer plus lentement que celle du corps noir lorsque la longueur d'onde augmente (5). D'autre part, on doit généralement remplacer les thermopiles dont les cibles sont difficiles à noircir pour les grandes longueurs d'onde, par des récepteurs non sélectifs. Leur cible est préparée par condensation d'une couche de métal d'épaisseur optimum et présente une absorption constante pour toutes les radiations. Ce processus est applicable aux bolomètres (2) et aux récepteurs pneumatiques (3) mais présente des difficultés dans le cas des thermopiles où il faut utiliser deux métaux différents et dont la nature n'est pas quelconque.

3) Critique bibliographique.

a) $\nu > 100$ cm^{-1} : Plyler a réalisé récemment (11) un petit spectromètre à réseau pour la région de 40 à 100 μ. La source, le récepteur et la constante de temps sont voisins de ceux considérés plus haut. Il permet d'atteindre une limite de résolution comprise entre 1 et 2 cm^{-1}, résultats tout à fait conformes à l'application numérique. La largeur du réseau utilisé semble aussi très proche de celle calculée.

b) $\nu < 100$ cm^{-1} : parmi les travaux récents, nous citerons, pour mémoire, les recherches de McCubbin (10), d'Oetjen et de Sutherland, mais nous ne discuterons que les résultats obtenus par Genzell (2) qui sont les seuls sur lesquels nous ayons des données numériques suffisamment précises. Genzell utilise un bolomètre de 6 × 12 mm recevant un faisceau ouvert à $f/1$; la limite de résolution atteint 1 cm^{-1} vers 20 cm^{-1}. On a donc $R_0 = 20$; $\Delta x_0 = 6$ mm ; d'autre part $\alpha_0 = 1$ et $\mathrm{tg}\,\varphi \simeq \frac{1}{2}$. On trouve $L_0 = 120$ mm et $\mathcal{L}_0 = 150$ mm. En fait, c'est un réseau de 200 mm environ de largeur qui est utilisé ; l'ordre de grandeur est bien conforme au calcul. Le pouvoir séparateur théorique vaut 200, celui effectivement réalisé atteint 20, la surpuissance $S = 10$ est encore très suffisante et a permis d'atteindre des longueurs d'onde supérieures au millimètre.

VIII. — Progrès possibles de l'instrumentation dans l'infrarouge lointain.

La plus petite limite de résolution obtenue vers 500 μ est d'environ un nombre d'onde. Peut-on faire mieux ? Est-ce intéressant en Physique moléculaire ? Une réponse affirmative s'impose pour la dernière

question. L'historique des progrès de la spectrométrie montre qu'une amélioration de la limite de résolution par de nouvelles techniques conduisait à l'observation de faits nouveaux ? C'est ainsi que les raies de rotation pure de NH_3 se dédoublèrent (effet de Tunnel) lorsque la limite de résolution s'approcha d'un nombre d'onde. Tout récemment Oetjen, dans l'infrarouge lointain, vient d'observer que les raies de rotation de PH_3 et de AsH_3, jusqu'ici considérées comme simples, étaient en fait accompagnées de raies plus faibles correspondant à la rotation de molécules dans des états vibrationnels déjà excités. Il est probable que même le spectre de rotation pure de l'eau déjà bien connu, apporterait des renseignements nouveaux. On n'a, bien entendu, pas besoin d'une limite de résolution inférieure à la largeur naturelle des raies. Mais on en est loin ! Une limite de l'ordre de 1/100 de cm^{-1} serait souhaitable comme H. H. Nielsen l'a récemment montré en résolvant, dans les premières octaves, des raies d'absorption de la vapeur d'eau séparées par quelques centièmes de cm^{-1} seulement.

Un tel résultat serait-il réalisable dans les octaves supérieures ? Les résultats récents obtenus par Genzell ou par McCubbin au delà de 500 μ semblent s'expliquer :

1) par l'utilisation de réseaux « Echelette » dont le facteur de transmission peut généralement dépasser 0,5 (6) ;

2) par l'utilisation de récepteurs non sélectifs et à cible étendue. Peut-on aller beaucoup plus loin dans ce sens ? La formule (3) montre que pour diviser $\Delta\nu_0$ par 10, il faudrait multiplier A_0 par 100. Il semble que la cible devienne alors très fragile. D'autre part, et sans entrer dans des considérations théoriques, mais en regardant simplement les tables de données numériques fournies par les constructeurs sur leurs récepteurs ou, par exemple, les courbes de Horning (9), on s'aperçoit que la constante de temps propre au récepteur croît généralement avec A_0, ce qui pourrait conduire à moduler très lentement et à rendre beaucoup plus difficile la construction d'un amplificateur. Il semble donc qu'on soit assez vite limité dans cette direction qui conduirait d'ailleurs, dans l'exemple numérique considéré, à des réseaux dont la largeur serait 100 fois plus grande que celle utilisée par Genzell, soit plus de 2 m ;

3) par l'utilisation de constantes de temps atteignant 400 secondes. Là encore, il ne semble pas qu'on puisse aller beaucoup plus loin, sauf pour un problème d'un intérêt exceptionnel. En effet, pour diviser $\Delta\nu_0$ par 10, il faudrait multiplier T par 100 et atteindre une constante de temps de plus de 10 heures !

Dans ces trois directions, il ne semble donc pas qu'on puisse faire beaucoup mieux. Mais il en existe trois autres beaucoup moins bien explorées : mieux utiliser l'énergie de la source, augmenter le rendement du récepteur, rechercher des sources beaucoup plus brillantes.

1° **Mieux utiliser l'énergie de la source.** — Golay (4) a fait très justement remarquer qu'avec la technique actuelle de spectrométrie infrarouge, un seul élément $d\nu$ du spectre est utilisé à un instant donné. Tout le reste se disperse sur les lèvres de la fente de sortie, d'où une perte considérable de temps dans l'exploration spectrale et un sacrifice concomitant de résolution. Golay a proposé l'ütilisation de fentes beaucoup plus larges, de façon à utiliser tout le champ du spectromètre tout en gardant la limite de résolution correspondant à des fentes élémentaires fictives beaucoup plus fines. Deux procédés ont été mis au point et expérimentés par Golay, l'un statique, l'autre dynamique (réseau tournant) pour éliminer la superposition d'images provenant de fentes sources fictives différentes et, par suite, de longueurs d'onde différentes. Ce procédé semble très intéressant pour l'infrarouge lointain.

2° **Augmenter le rendement du récepteur.** — Dans son analyse du bruit de fond des récepteurs, R. C. Jones distingue principalement le bruit d'agitation des électrons, le bruit de température et le bruit de fond du signal. Dans l'infrarouge lointain, et à la température ordinaire, le premier est le seul qu'on ait pu mettre en évidence. Le deuxième serait 10 fois plus faible et le dernier complètement négligeable. Jones donne l'expression de la plus petite puissance de rayonnement décelable du fait :

a) du bruit d'agitation thermique des électrons dans le récepteur :

$$W_R^2 = \frac{K'\Theta}{\tau^2}$$

(Θ = température absolue, τ = constante de temps du récepteur) ;

b) du bruit de température (fluctuations de température entre le récepteur et son entourage, supposés être en équilibre moyen) :

$$W_\Theta^2 = \frac{K\Theta^5}{\tau}.$$

En fait, K′ et K peuvent aussi dépendre de la température. K′, par exemple, est proportionnel à la résistance électrique du récepteur (thermopile ou bolomètre), quant à K, si l'on suppose que le refroidissement de la cible se fait uniquement par rayonnement, on trouve :

$$K = 4A\sigma k \frac{\varepsilon_u}{\varepsilon_s^2},$$

où ε_s représente le coefficient d'absorption de la cible pour le rayonnement incident et où $\varepsilon_u = \varepsilon_R + \frac{\Theta}{4}\frac{d\varepsilon_R}{d\Theta}$ ne devient égal au coefficient d'absorption ε_R de la cible pour le rayonnement thermique d'un corps noir à la température Θ, que si ε_R ne dépend pas de la température. Le problème est complexe et il semble assez hasardeux de supposer K' = constante et surtout K = constante, c'est-à-dire par exemple $\varepsilon_u = \varepsilon_R = \varepsilon_s = 1$ (corps noir).

De toutes façons, on voit qu'en augmentant τ le premier bruit diminue plus vite que le deuxième. Il semble qu'on pourrait ainsi le rendre décelable avec $\tau > 1$ seconde (4). Par contre, si Θ diminue, le bruit de température paraît vite devenir négligeable devant le bruit Johnson. En divisant par quatre la température du spectromètre ($\Theta \simeq 75^{\circ}$ K), W_0 serait donc seulement divisé par deux. Il est possible qu'on gagne davantage si, par ailleurs, du fait de l'abaissement de la température Θ, le rendement $\frac{\Delta\theta}{\theta}$, de la petite machine thermique que constitue le récepteur, était augmenté (9).

Au point de vue expérimental, il semble qu'on n'ait pas encore fait grand-chose dans ce sens. Comme le faisait remarquer A. Kastler, le spectroscopiste dans l'infrarouge lointain travaille un peu dans une fournaise. Il y a sans doute possibilité d'augmenter la sensibilité dans un rapport important en refroidissant l'ensemble du spectromètre.

3° **Utiliser des sources plus intenses.** — Nous avons noté que, suivant McCubbin, l'arc au mercure constitue déjà une source environ quatre fois plus brillante vers 300 μ qu'un corps noir à la même température et dont la brillance diminuerait plus lentement lorsque la longueur d'onde augmente. Sans doute, pourra-t-on l'améliorer ou trouver, peut-être, une source lumineuse encore plus brillante dans cette région du spectre.

D'autre part, l'extension des procédés électriques qui, dès la 10e octave, fournissent des sources intenses, monochromatiques et dont la fréquence peut être connue avec une très grande précision serait évidemment souhaitable. Nous rappelons, pour mémoire, les recherches de Lebedev ou de Glayolewa-Arkadiewa. Elles montrèrent qu'une étincelle éclatant à travers une suspension de limaille dans l'huile s'accompagnait de trains d'ondes millimétriques. Ces recherches ont été reprises. D'autres voies semblent aussi possibles. A. Kastler suggérait récemment (8) l'application de l'effet Smith-Purcell pour produire des radiations intenses et de longueurs d'onde variables.

L'association des procédés optiques et radioélectriques serait alors féconde, les premiers fournissant des moyens efficaces de transmission (un guide d'onde en Ag pour des ondes de 2 mm produit quatre dB d'atténuation après 25 cm de parcours), et les seconds, des sources intenses.

Une solution du problème des sources et des récepteurs qui se pose dans l'infrarouge lointain apparaît donc, sinon facile, du moins réalisable. Le problème semble digne d'intérêt vu les nombreuses transitions situées dans cette région du spectre.

Je remercie MM. P. Jacquinot et J. Lecomte pour les remarques et suggestions qu'ils ont bien voulu me faire.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. F. Daly et G. B. B. M. Sutherland. — *Proc. Phys. Soc.*, 1949, A **62**, 205.
(2) L. Genzell et W. Eckhardt. — *Zeitschr. f. Phys.*, 1954, **139**, 578, 592.
(3) J. E. Golay. — *Rev. Scient. Instrum.*, 1947, **18**, 357.
(4) M. J. E. Golay. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1949, **39**, 437 ; 1951, **41**, 468.
(5) A. Hadni. — *Annales de Phys.* [13e série] (1956), p. 234.
(6) P. Jacquinot. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1954, **44**, 761.
(7) R. C. Jones. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1947, **37**, 879 ; 1949, **39**, 327-334.
(8) A. Kastler. — Colloque international sur l'infrarouge, Parme, 1954.
(9) J. Lecomte. — Instruments et méthodes pour la mesure de l'énergie rayonnante. *Techniques générales du laboratoire de physique*, CNRS, 1950, chap. X, 11 à 104.
(10) T. K. McCubbin. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1950, **40**, 537 ; 1952, **42**, 113.
(11) E. K. Plyler et N. Acquista. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 752.
(12) J. Strong. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1949.

ÉTUDE DE LA DIFFUSION D'IONS TRACEURS α DANS LES ÉMULSIONS NUCLÉAIRES HUMIDES (1)

Par Roger DESPREZ

SOMMAIRE

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences, soutenue le 22 juin 1955.

INTRODUCTION

Les nombreux perfectionnements apportés depuis 1947 à l'élaboration des plaques photographiques pour recherches nucléaires ont élargi notablement le domaine d'application de la méthode photographique en physique nucléaire (4). Par suite de l'augmentation constante de leur sensibilité (26), ces plaques enregistrent maintenant les trajectoires de *toutes* les particules ionisantes (même les plus rapides) et sont ainsi un instrument de choix pour l'étude des interactions à grande énergie.

Toutefois, en dépit du grand pouvoir d'arrêt des couches sensibles, il est nécessaire d'utiliser de grands volumes d'émulsion. Dans ce but, les fabricants ont été amenés à fournir soit des émulsions coulées sur verre en couches épaisses de 0,2 à 2 mm, soit des feuilles d'émulsion sans support de 0,2 à 0,6 mm d'épaisseur. Un empilement de 30 à 50 de ces feuilles constitue un parallélépipède de dimensions satisfaisantes : 25 × 15 × (1 à 3) cm^3.

Le développement et le fixage des images latentes créées par les particules ionisantes dans des couches aussi épaisses posent de multiples problèmes techniques, dont la majeure partie a été résolue par les groupes de Bristol (9-8) et de Bruxelles (10-5). En particulier, on divise l'opération de développement proprement dit en deux étapes (9). D'abord le révélateur froid (5° C) *diffuse* dans la couche d'émulsion (gonflée dans l'eau distillée et refroidie à 5° C), mais n'agit pratiquement pas à cause de la température basse. Ensuite, une élévation rapide de la température (jusqu'à 20° ou 30° C) (6) (13) provoque, de manière assez homogène dans toute l'épaisseur de la couche, la réduction des cristaux d'halogénure d'Ag rendus développables sur le trajet des particules ionisantes.

D'autre part, en vue d'étudier des réactions nucléaires mettant en jeu des éléments chimiques différents de ceux qui composent le gélatino-halogénure d'Ag, on a souvent (30) introduit au sein de la couche sensible l'élément désiré en immergeant la plaque dans une solution convenable (aqueuse ou alcoolique) d'un sel de cet élément. L'expérience montre que l'élément se répartit dans toute la couche sensible, mais cette technique d'imprégnation fait intervenir de multiples phénomènes physico-chimiques tels que : gonflement, adsorption, diffusion...

Nous avons essayé, dans ce travail, de définir des conditions expérimentales donnant un rôle prépondérant à l'un de ces phénomènes : la diffusion, et de comparer les résultats obtenus avec les conséquences qu'on peut déduire de la loi de diffusion de Fick. Nous cherchons ainsi à relier des phénomènes qui intéressent les nombreux utilisateurs de la méthode photographique aux lois plus générales de la physico-chimie des gels.

CHAPITRE PREMIER

Choix de la méthode.

La diffusion est une des manifestations de l'agitation thermique qui existe dans tous les milieux matériels. Elle consiste « en une tendance spontanée des milieux hétérogènes à devenir homogènes » (11).

Pour étudier la diffusion d'un élément (ou d'un composé) chimique dans un milieu dont il est absent au début de l'expérience, il suffit, en principe, de suivre au cours du temps la variation d'une grandeur physico-chimique liée à la quantité de matière présente en différents points du milieu. Un étalonnage permet de relier la concentration du corps qui diffuse à la grandeur directement mesurée. Cependant, cette dépendance n'est linéaire que dans des domaines de concentration assez restreints : il nous semble que c'est là une des raisons du grand nombre de méthodes expérimentales utilisées depuis un siècle.

Nous nous contentons donc de citer ici les méthodes utilisées récemment pour étudier la pénétration d'ions (ou de molécules entières non ionisées par hydrolyse (24)) dans les couches de gélatine ou de gélatino-halogénure d'Ag. Ces méthodes peuvent se rattacher soit à la méthode de l'indicateur coloré, soit à la méthode des traceurs radioactifs.

Méthode de l'indicateur coloré. — E. E. Jelley et R. B. Pontius (19) ont étudié la diffusion des colorants (utilisés dans la photographie en couleurs) dans les films cinématographiques (12 μ d'épaisseur) débarrassés des halogénures par fixage. Dans le domaine de concentration étudié, la lumière transmise par une telle couche et reçue sur un photomultiplicateur, est une fonction approximativement linéaire de la concentration du colorant dans la couche. Ces auteurs obtiennent des courbes concentration-distance pour différentes durées de diffusion. Cependant, à cause de la grande affinité chimique de la gélatine pour les matières colorantes, le phénomène étudié est plus une adsorption qu'une diffusion : la concentration qui existe dans la gélatine peut être 100 fois supérieure à celle du bain colorant.

A. D. Dainton, A. R. Gattiker et W. O. Lock (8) ont étudié la diffusion des ions de différents révélateurs dans les plaques nucléaires de différentes épaisseurs à l'état sec et à l'état humide. Ils comparent, pour différentes durées d'immersion dans le révélateur, les densités de noircissement obtenu sur la face arrière des couches d'émulsion, où on a créé au préalable, sur 3 μ environ de profondeur, des images latentes identiques au moyen d'une illumination d'intensité connue. Ils publient des courbes temps-distance, à densité de noircissement équivalent, qui présentent un grand intérêt pratique ; mais on peut regretter qu'ils ne donnent pas la valeur de la concentration en ions réducteurs nécessaires au développement d'une telle image latente.

A. J. Herz (18) a obtenu des courbes analogues en irradiant à la lumière une section perpendiculaire au plan de la plaque (imprégnée de révélateur pendant des temps déterminés). Cette section présente deux plages de noircissement très différent dont la frontière commune détermine la profondeur atteinte par le révélateur.

Ces expériences ont été réalisées dans les conditions géométriques qu'on rencontre couramment : les plaques étant horizontales (comme dans une cuvette de développement), on étudie la diffusion dans le sens de l'épaisseur de la couche sensible. L'appareillage que nous avons utilisé dans l'expérience décrite au chapitre II présente une disposition géométrique analogue.

Méthode des traceurs radioactifs. — Outre les changements de coloration, la formation de précipités insolubles au sein d'un colloïde protecteur, la variation d'indice de réfraction ou l'absorption de la lumière reçue, il existe une grandeur physique qui est une fonction bien définie de la concentration, ne dépend pas du domaine de concentration mise en jeu dans l'expérience et ne perturbe pas la marche de la diffusion : c'est la radioactivité. L'ensemble de ces avantages a permis d'étudier l'autodiffusion d'un corps dans lui-même, ou la diffusion en milieu chimiquement homogène, ce qui élimine les perturbations d'origine chimique (forces découlant du potentiel chimique).

J. Salvinien, R. Marignan et S. Cordier (24) ont étudié ainsi la diffusion en milieu homogène de PO_4H^{--}, marqué par P^{32}, en présence de Na^+, dans des gels de gélatine (à 10 p. 100) pour des concentrations s'échelonnant de 0,001 N à 0,5 N. Ils mettent en contact une solution et un gel ayant la même concentration globale C_0 en phosphate disodique, mais les ions de la solution sont marqués par P^{32}. Un compteur Geiger-Muller à collimateur de Pb mesure, à différents instants, l'activité de différentes couches identiques de la colonne de diffusion. Ces auteurs ont montré l'influence de la concentration globale C_0 (qui est une constante pour chacune des expériences) sur le coefficient de diffusion propre D_0. D'autre part, chaque expérience en milieu homogène est doublée par une expérience contre le gel pur (dépourvu de phosphate). Le coefficient de diffusion D obtenu dans ces expériences, avec gradient de concentration, reste pratiquement constant dans le domaine de concentration 0,001 N — 0,2 N.

E. Broda (7) a comparé l'influence de différents facteurs physicochimiques sur l'adsorption des cations UO_2^{++} par les émulsions nucléaires. Les plaques Ilford C2 (de 20 μ d'épaisseur) *sèches* sont plongées dans des solutions d'acétate d'uranyle dans l'acide acétique à 5 p. 100. Les nombres de traces émises par UI et UII, pendant les quelques jours qui suivent l'imprégnation, permettent de comparer les quantités d'uranium adsorbé par les plaques dans différentes conditions expérimentales, dans ces expériences, le phénomène prépondérant est le gonflement plutôt que la diffusion.

De même L. Vigneron et M. Bogaardt (27), en immergeant une plaque Ilford C2 de 100 μ d'épaisseur pendant 45 minutes dans une solution d'acétate d'uranyle (5 p. 100), ont déduit de la numération des traces α émises, que 1 g d'émulsion sèche adsorbe 8 mg d'uranium.

D'autre part, G. G. Eichholz et F. C. Flack (12) ont étudié la diffusion du Tn dans les émulsions nucléaires *sèches ;* de même, L. Vigneron, R. Chastel et J. Genin (28) ont étudié la diffusion du Rn. Ces études sont basées sur le principe suivant : les désintégrations successives d'une même filiation radioactive créent, au sein de l'émulsion, des « étoiles » formées de plusieurs traces α issues d'un même point de l'émulsion. Par exemple, on aura des étoiles à cinq branches dues à RTh, ThX, Tn, ThA, ThC ou C′. Or, on a constaté qu'à une certaine distance d'une étoile à deux branches (dues à RTh et ThX), on peut trouver une étoile à trois branches (traces de Tn, ThA et ThC ou C′). Les auteurs cités (12-28) ont attribué cette dissociation des étoiles à la diffusion du Tn (ou du Rn), élément chimiquement inerte, qui ne se fixe pas sur les liaisons chimiques disponibles à l'intérieur de l'émulsion. Trouvant $D = 2{,}2 \times 10^{-7}$ cm^2.sec^{-1} pour la diffusion du Tn à 22° C dans l'émulsion sèche, Eichholz et Flack utilisent la formule d'Einstein pour donner un ordre de grandeur de la viscosité de l'émulsion à l'état sec. Cette étude du mouvement brownien des unités cinétiques indivi-

duelles dans l'état quasi solide permet de combler une lacune dans les données de diffusion et de viscosité concernant les colloïdes près de la région de transformation sol-gel.

Quant au Rn, dont la période de 3,82 jours est longue par rapport à celle du Tn (54,5 sec), il peut avoir le temps de quitter l'émulsion avant de se désintégrer, à moins qu'il ne se laisse emprisonner à l'intérieur d'un cristal d'halogénure (28).

Généralités sur la méthode utilisée. — Ce bref aperçu nous suggère que la numération des traces α autoradiographiées dans la couche sensible pendant l'expérience de diffusion fournit une méthode pour étudier la diffusion d'un radio-élément dans les plaques nucléaires.

Nos expériences sont basées sur le principe suivant : on fait effectuer, dans un dispositif approprié, la diffusion par une des faces d'un parallélépipède d'émulsion et on développe rapidement au bout d'une certaine durée de diffusion les images latentes des trajectoires α émises pendant l'expérience. Les traces émises après l'immersion dans le révélateur ne sont pas développées et au dépouillement sous le microscope, on ne retient que les traces enregistrées avant et pendant le temps d'action du révélateur.

Des expériences préliminaires qualitatives (1) ont montré qu'on obtient, dans ces conditions, un gradient du nombre de traces dans le sens de l'épaisseur de la couche sensible.

Pour réduire le plus possible le temps parasite de développement, on a intérêt à utiliser les feuilles d'émulsion sans support de verre. En immergeant totalement la couche sensible dans le révélateur, celui-ci peut pénétrer par les six faces de la feuille d'émulsion. Nous avons utilisé de préférence les types C2 et C3 (Ilford), le type G5 conduisant à une moins bonne discrimination des traces. En effet, par suite de leur plus grande sensibilité, les plaques G5 enregistrent de nombreuses trajectoires dues au rayonnement cosmique, dont un développement rapide ne fait apparaître que la fin (ce qui a pour effet d'augmenter le voile de fond).

Par ailleurs, on a avantage à effectuer le développement à une température plus élevée (25° C) que celle qui a régné pendant la diffusion (18° C). Outre une action plus rapide, on obtient un meilleur contraste entre les trajectoires des rayons α et le voile de fond qui est toujours assez important dans les émulsions traitées sans support.

En vue de réduire le temps de pénétration du révélateur dans les couches épaisses, dans la technique suivie pour le « développement par température » (9), on fait diffuser le révélateur refroidi dans des couches gonflées par une immersion préliminaire dans l'eau distillée. Au cours de cette immersion, le volume de la couche sensible varie notablement. En commençant par faire gonfler les feuilles d'émulsion au moyen d'une immersion similaire, nous avons cherché à définir le plus

exactement possible le volume dans lequel s'effectuera la diffusion. Dans ces conditions, on peut, en effet, espérer que le phénomène étudié est plus un phénomène de diffusion qu'un phénomène d'adsorption.

Par ailleurs, 1 cm^3 d'émulsion sèche contient environ 1/2 cm^3 de gélatine et 1/2 cm^3 d'halogénure d'Ag (29). Par suite du gonflement, on obtient un volume de 7 cm^3 environ contenant donc 86 p. 100 d'eau : c'est ce milieu que nous désignons par « gel photographique ». Il faut noter toutefois que cette quantité d'eau n'est pas répartie uniformément dans tout le gel. Il existe en effet un coefficient d'allongement latéral $h = 1,4 \pm 0,1$ et un coefficient de gonflement en épaisseur $g = 3,4 \pm 0,1$. Ceci conduit à penser que le « gel » utilisé est un milieu anisotrope.

Pour que les traces autoradiographiées pendant l'expérience de diffusion soient discernables et dénombrables, nous avons pensé qu'il fallait que ce fussent des traces α, à l'exclusion des traces β [1].

Or, à part Sm, les radioéléments émetteurs d'α se trouvent à la fin de la classification périodique. Parmi ces derniers, il nous a semblé convenable de choisir comme traceur l'uranium naturel, dont les trois isotopes UI, UII et AcU sont des émetteurs α. Cet élément présente un intérêt particulier pour les utilisateurs de plaques nucléaires qui l'ont souvent introduit dans les plaques pour étudier des réactions de fission.

Si on attribue à l'ensemble de ces trois isotopes une constante de désintégration $\lambda = (0,989 \pm 0,001) \times 10^{-17}$ sec^{-1} on sait que UI et UII fournissent chacun 49,1 p. 100 (ou 48,86 p. 100) et AcU fournit 1,8 p. 100 (ou 2,28 p. 100) de l'ensemble des traces émises (20 ou 17). Les énergies cinétiques de ces α sont respectivement de 4,25 Mév. pour UI ; 4,85 MeV pour UII et 4,66 MeV pour AcU (25).

Les sels d'uranium le plus couramment utilisés sont l'acétate et le nitrate d'uranyle. Toutefois, les solutions aqueuses de ces sels sont très acides, surtout pour des concentrations élevées. Or, le développement des images latentes dépend du potentiel d'oxydo-réduction du révélateur (22), donc de son pH et de celui de l'émulsion à développer : les développateurs organiques (métol, hydroquinone, amidol) ont une action intense en milieu basique, faible ou nulle en milieu acide. E. Picciotto (21) et H. Faraggi (14) ont montré que des effets de perte ou d'augmentation de sensibilité observés dans des plaques qui ont été

[1] En dehors de la radioactivité naturelle ou artificielle, on pourrait utiliser la radioactivité induite. Par exemple, on pourrait effectuer le développement des feuilles d'émulsion, dans lesquelles a diffusé le borate de Li, à l'intérieur même d'un flux de neutrons thermiques. On aurait alors à dénombrer les réactions $n(Li_6, H_3)He_4$ et $n(B_{10}, Li_7)He_4$. Cependant, la présence dans la plaque de Br et Ag, qui ont une grande section efficace de capture radiative des neutrons thermiques définit, en général, des conditions limites très sévères pour les utilisateurs de plaques (13).

imprégnées dans des solutions de même concentration, mais de *p*H différents, sont liés au *p*H de la solution imprégnante. Ces effets de désensibilisation partielle ont même été mis à profit par différents auteurs pour obtenir un développement sélectif de traces de pouvoirs ionisants très différents (discrimination entre traces α et fragments de fission).

L'addition de soude caustique aux solutions très acides de sels d'uranyle provoquant la précipitation du peruranate $U_2O_7Na_2$, il y a nécessité d'engager l'uranium à l'intérieur d'un ion complexe dont la solution ne soit pas acide.

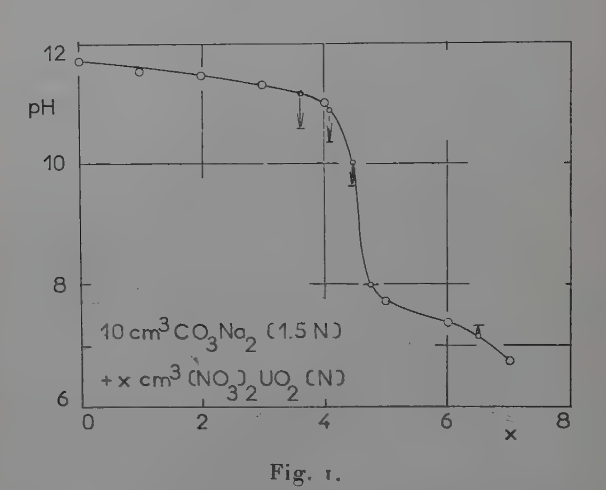


Fig. 1.

O. Rochat (23) dissout le nitrate hexahydraté dans une solution 0,4 M de citrate trisodique. Il est alors possible d'ajouter de la soude en quantité nécessaire pour obtenir des solutions limpides, sans dépôt, ayant un *p*H compris entre 4 et 9.

E. Picciotto obtient un sel complexe à partir de l'acétate d'uranyle et du bicarbonate de potassium : dans un litre de solution 0,4 N de CO_3HK, on dissout petit à petit 17,82 g d'acétate dihydraté ; on obtient une solution de $pH = 6,5$ et contenant 10 g d'uranium.

Nous avons préféré abaisser le *p*H d'une solution de carbonate de sodium avec le nitrate d'uranyle. La courbe de la figure 1 (courbe de neutralisation) montre la variation du *p*H de la solution contenant 10 cm³ de solution (1,5 M/litre) de CO_3Na_2 et x cm³ de solution (M/litre) de nitrate d'uranyle.

Nous avons pu ainsi obtenir différentes solutions dont le *p*H varie de 7 à 11 et avec lesquelles nous avons réalisé l'expérience suivante : des fragments de plaque sèche de même volume (même surface et même

épaisseur) ont été immergées dans ces différentes solutions pendant 2 heures. On mesure le pH des solutions après l'immersion et on constate qu'il a varié pendant l'immersion : cette variation est d'autant plus grande que le pH initial de la solution est plus éloigné de 8,05 (ces variations sont indiquées par des flèches sur la figure 1).

Finalement, nous avons utilisé une solution de $p\text{H} = 8{,}33 \pm 0{,}07$ et contenant $(2{,}01 \pm 0{,}02)10^{20}$ atomes U naturel par centimètre cube en ajoutant 100 cm³ de solution (M) de nitrate d'uranyle à 200 cm³ de solution (1.5 M) de carbonate de sodium.

Nous pensons qu'il s'est formé dans ces conditions un complexe soluble : l'uranyl-carbonate de sodium (2), d'après la réaction :

$$3CO_3Na_2 + (NO_3)_2UO_2 \rightarrow [(UO_2)(CO_3)_3]Na_4 + 2NO_3Na.$$

CHAPITRE II

Premier dispositif expérimental.

Technique expérimentale *(Expérience IV)*. — Des feuilles d'émulsion sans support de verre (Ilford C3, coulée Z 5259, surface :

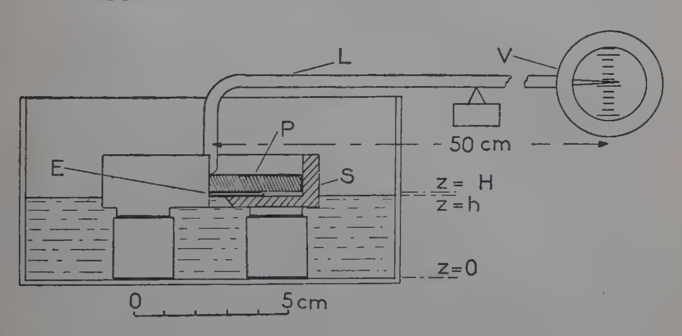


Fig. 2. — Schéma de l'expérience.

25 × 19 mm², épaisseur 0,2 mm) ont été immergées pendant 140 minutes dans l'eau distillée à 18° C. Au cours de cette immersion, leur longueur et leur largeur augmentent d'environ 50 p. 100, leur épaisseur devient ∼ 0,7 mm.

Deux feuilles (désignées par $4a$ et $4b$) sont épongées soigneusement avec du papier-filtre légèrement humide et déposées l'une sur l'autre de manière à former un parallélépipède de 1,4 mm d'épaisseur environ, qu'on dispose dans un support S à symétrie cylindrique (fig. 2). Une

plage circulaire (1 cm de diamètre) d'une des deux grandes faces du volume d'émulsion est mise en contact avec la solution radioactive par un trou percé au fond du support S qui maintient l'ensemble au niveau de la surface libre de la solution. On réalise une bonne adhérence entre l'émulsion et le support en recouvrant au préalable ce dernier d'un mince film de gélatine.

Au cours de l'expérience, on constate que l'épaisseur de l'ensemble varie de moins de 1/2 p. 100. Pour cela, nous avons utilisé un levier léger L (tube de verre), dont une extrémité repose sur le disque de plexiglas P et dont l'autre extrémité se déplace dans le champ de vision V d'un microscope monté en cathétomètre (axe optique horizontal). Par contre, les dimensions latérales diminuent de 4 p. 100. On peut considérer la température comme constante durant toute l'expérience et égale à 18,75° C.

Au bout de 104 minutes, on enlève le support S de la solution radioactive et on laisse glisser délicatement le long du disque P (sorti du support) les feuilles d'émulsion dans un bécher contenant le révélateur ID 19 (25 p. 100) à 25° C. On arrête ce développement au bout de 6 minutes en remplaçant le révélateur par une solution d'acide acétique à 2 p. 100. Après fixage et lavage, chacune des feuilles est déposée sur un verre recouvert d'un mince substratum de gélatine et séchée à l'abri des poussières.

Dépouillement et mesures effectuées. — Nous avons observé successivement les deux plaques avec un microscope binoculaire Stiassnie, équipé d'un objectif 1/10 à immersion et d'une paire d'oculaires × 4.

Sur la feuille *4a*, nous avions repéré la plage circulaire de 1 cm de diamètre, qui est en contact avec la solution radioactive, par un cercle de 7 mm de diamètre tracé au crayon sur la couche sèche et rendu apparent par déposition d'une goutte de révélateur. Nous avions de même repéré la plage correspondante sur la feuille *4b*.

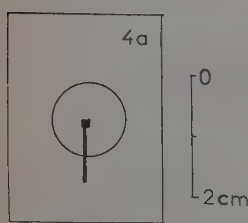


Fig. 3. — Plaque *4a*. Aire dépouillée (en noir).

Nous avons dépouillé, dans la feuille *4a*, une surface de 0,96 mm², constituée par 10 lignes jointives de 10 champs chacune. Dans la plaque *4b*, nous n'avons dépouillé que 5 lignes de 10 champs. Ces surfaces sont tangentes à l'axe de symétrie du support cylindrique (fig. 3). En outre, nous avons exploré dans la plaque *4a* deux lignes presque diamétrales sur 1 cm de long à partir du centre du cercle de repérage.

Afin d'effectuer un dosage absolu de l'uranium qui a séjourné dans la plaque pendant la diffusion, il faut : 1) délimiter avec précision le

volume qui correspond durant l'expérience au volume dépouillé ; 2) déterminer l'activité absolue du volume dépouillé.

Nous avons pris soin de coller les couches d'émulsion, une fois fixées et lavées, sur des lamelles de verre recouvertes d'un mince film de gélatine. Nous avons constaté au cours du dépouillement, que la longueur et la largeur des plaques observées sous le microscope demeurent sensiblement identiques à celles des feuilles au moment de l'enregistrement des traces α. Cependant, par suite du départ de l'eau de gonflement et des halogénures inutilisés par l'image nucléaire, les feuilles au moment de l'observation sont beaucoup moins épaisses qu'au moment de l'enregistrement des traces.

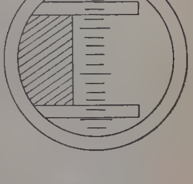


Fig. 4.
Champ du viseur.

La feuille *4a* a sous le microscope une épaisseur de 48 μ (moyenne de 100 mesures 47.97 μ) et la feuille *4b* une épaisseur de 52 μ (moyenne de 50 mesures 51,93 μ). Les erreurs types attachées à ces moyennes sont de 0,2 μ.

Avant l'expérience de diffusion, nous avons mesuré, à l'aide du microscope à axe horizontal, l'intervalle séparant deux lamelles de verre couvre-objet entre lesquelles les feuilles gonflées étaient prises en sandwich (fig. 4). La moyenne de cinq mesures nous a donné 660 et 720 μ (à 5 μ près) respectivement pour les feuilles *4a* et *4b*.

Nous pouvons donc conclure que les feuilles ont subi une *déformation affine*. Pour obtenir les dimensions dans les feuilles au moment de la diffusion, il suffit de multiplier les dimensions perpendiculaires au plan des feuilles par $k = 13,8 \pm 0,2$.

D'autre part, les trajectoires des rayons α se présentent sous la forme de courts alignements de grains d'argent métallique. Nous n'avons jamais rencontré d'amas de traces α, les traces sont toujours individuelles et ne forment jamais d'étoiles. Ceci nous permet de penser qu'il n'y a pas eu d'agglomération des unités cinétiques porteuses des traceurs, qu'il n'y a pas eu de précipitation dans la couche sensible.

Les traces « mouillées » enregistrées pendant la diffusion (et la courte période de développement) se distinguent très bien des traces sèches émises par des contaminations radioactives parasites avant le gonflement de l'émulsion, donc avant l'expérience de diffusion. Il est donc facile d'éliminer ces contaminations : elles sont du reste, très rares et fournissent des repères de coordonnées.

Par ailleurs, les traces dues aux trois isotopes de l'uranium naturel sont trop courtes, même dans les émulsions mouillées, pour qu'on puisse déceler en leur fin de parcours l'accumulation de grains d'Ag, correspondant aux très grandes pertes d'énergie qui précèdent l'arrêt du rayon α dans la couche sensible. Par suite, nous n'avons pas pu déterminer la position de l'atome traceur à l'une ou l'autre extrémité

de la trace α, mais on peut convenir de prendre comme repère du traceur le *milieu* du rayon qu'il a émis. C'est la raison pour laquelle nous avons mesuré la cote ζ du milieu de traces α par rapport à la face d'entrée des ions.

Afin de commettre le moins d'erreurs possible en déplaçant la plaque dans le champ de vision du microscope, nous avons inséré dans un des oculaires un micromètre sur lequel est gravé un carré de 7 mm de côté, avec ses axes de symétrie. Avec l'optique utilisée, ce carré découpe une portion de champ carrée de 100 μ environ de côté. Dans le champ en cours de dépouillement, nous ne retenons que les traces dont le milieu se trouve à l'intérieur de ce carré (même si la trace est « à cheval » sur l'un des côtés du carré). Les autres traces (dont le milieu se trouve à l'extérieur du carré) ont déjà été retenues dans un champ précédent ou seront comptées dans un champ à venir. Cette précaution nous a permis d'éviter de reprendre deux fois la même trace, ce qui introduirait une erreur systématique. Ceci n'est cependant valable que dans la mesure où les lignes jointives des champs dépouillés ne se recouvrent pas à moins de 1 μ près. Cette valeur est acceptable comme limite de précision, compte tenu du pointage du milieu de la trace et du mouvement de translation de la plaque sur la platine du microscope. En effet, des mesures effectuées en vue de déterminer « le bruit de fond », dans les mesures de diffusion multiple (scattering), permettent de dire que la fluctuation propre du système de translation autour d'une droite idéale est très inférieure à 10 μ pour une translation de 1 mm, soit moins de 1 μ au cours du déplacement d'un champ.

Enfin, la détermination du nombre *absolu* de traces nécessite de retenir *toutes* les traces émises par le volume dépouillé, ou du moins de pouvoir estimer le pourcentage de traces retenues.

Or, en général, les traces très inclinées sur le « plan de vision » du microscope peuvent échapper au dépouillement. On a donc intérêt à évaluer l'angle solide Ω à l'intérieur duquel les traces demeurent observables. Or, les mesures des dimensions macroscopiques des feuilles *4a* et *4b* nous conduisent à penser que la déformation subie par ces feuilles entre l'enregistrement et l'observation des trajectoires est une déformation affine, dans laquelle les projections X des traces sur le « plan de vision » du microscope ne sont pas altérées. Comme, par ailleurs, l'émission des traces est isotrope, on peut estimer à partir des mesures de la *seule* projection X le pourcentage de traces retenues dans le dépouillement. La mesure de X s'effectue à l'aide d'une échelle oculaire dont les 100 divisions couvrent 142 ± 1 μ.

Résultats expérimentaux. — ***Angle solide Ω de dépouillement.*** — A cause des erreurs de mesures et à cause de la composition statistique des chocs atomiques individuels qui freinent la particule (straggling),

es parcours L des particules émises par UI (ou UII) sont distribués elon une loi de Gauss autour du parcours le plus fréquent Λ_I (ou Λ_{II}). oit F_I (ou F_{II}) la fonction de distribution normalisée des longueurs L es traces émises par UI (ou UII) [1]. Si N traces sont émises dans π sterad., le nombre de traces émises avec une inclinaison (sur le plan de vision » du microscope) comprise entre θ et θ + dθ et ayant ne longueur comprise entre L et L + dL, est égal à :

$$d^2n = (N/4) \cos \theta d\theta (F_I + F_{II}) dL.$$

es traces ont une projection $X = L \cos \theta$.

Par suite, si l'on considère l'ensemble des traces qui ont une inclinaison $|\theta| \leqslant \alpha$, la moyenne de toutes les projections X est égale à :

$$\overline{X} = \left(\overline{\Lambda}/2\right)\left(\cos \alpha + \frac{\alpha}{\sin \alpha}\right) \qquad \text{(A)}$$

n désignant par $\overline{\Lambda}$ la demi-somme des parcours Λ_I et Λ_{II}.

Pour les 1 664 et les 622 traces retenues respectivement dans le épouillement des plaques 4a et 4b, nous avons obtenu les valeurs suiantes comme moyennes des projections X :

$$\overline{X}_a = 13{,}69 \pm (0{,}10) \qquad \overline{X}_b = 13{,}29 \pm (0{,}16).$$

es nombres qui figurent entre parenthèses indiquent les erreurs types tachées à ces moyennes.

Nous avons mesuré 100 traces « horizontales » avec un grossissement lus fort que le grossissement de dépouillement et nous avons trouvé = 16,4 ± 0,3 div. de 1,42 μ de longueur.

En résolvant l'équation (A) avec les valeurs trouvées pour $\overline{X}$ et our $\overline{\Lambda}$, nous obtenons respectivement pour les plaques 4a et 4b :

$$\Omega_a = \sin \alpha_a = 0{,}91 \pm 0{,}04 \qquad \Omega_b = \sin \alpha_b = 0{,}96 \begin{cases} +0{,}03 \\ -0{,}04. \end{cases}$$

Etude du nombre moyen $\overline{n}_1$ de traces par champ en fonction des différentes plages dépouillées dans la plaque 4a. — Pour différents groupes e champs dépouillés dans la plaque 4a, nous avons calculé le nombre oyen $\overline{n}_1$ de traces par champ et l'erreur type ε_1 qui lui est attachée. es résultats sont indiqués à la figure 5 sur laquelle on peut voir la osition des différentes plages dépouillées par rapport au centre du rcle de repérage et au voisinage d'un diamètre.

Au moyen de l'épreuve « *t* » de Student-Fisher (15), nous n'avons as trouvé de différence significative entre les moyennes relatives aux

[1] Les quelques traces dues à AcU ne modifient pratiquement pas les stributions précédentes, compte tenu de la précision des mesures de X.

domaines A, B, C, D, E, F, G, H, intérieurs au cercle de repérage même au seuil de P = 0,10. Nous avons donc calculé la moyenne générale $\bar{n}_1 = 17,19 \pm 0,33$, relative à 190 champs indépendants (il faut noter que C n'est pas indépendant de A et B).

Par ailleurs, nous avons comparé la distribution expérimentale du

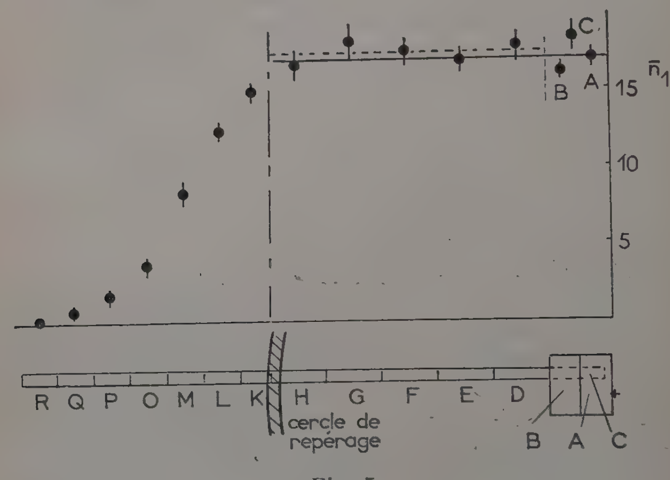


Fig. 5.

nombre de champs ayant n traces avec une distribution de Poisson admettant comme paramètre $\bar{n} = 17,19$: l'épreuve de χ^2 (15) indique que l'accord entre les deux distributions est assuré au seuil de P = 0,99.

On voit donc que la densité de traces par champ ne varie pas de manière significative le long d'un diamètre. Cela nous conduit à penser que, à l'intérieur d'un cylindre qui admet comme section droite le cercle de repérage, les surfaces d'égale concentration sont pratiquement *planes* pour la feuille 4*a*.

Pour les domaines K, L, M, O, P, Q, R extérieurs au cercle de repérage, la densité de traces par champ diminue assez rapidement. Cependant, il n'y a pas de différence significative entre les moyennes de H et de K. De même, la moyenne de R ne diffère pas de zéro. Par contre, les moyennes des autres domaines diffèrent de façon significative.

Variation du nombre moyen $\bar{n}_2$ de traces par champ en fonction de la distance à la solution radioactive. — Chaque ligne de 10 champs dépouillés dans la plaque 4*a* (domaines A et B), et dans la plaque 4*b*

constitue un échantillon de mesures : nous avons donc dix échantillons pour $4a$ et cinq échantillons pour $4b$. Pour chacun de ces échantillons, nous avons groupé les traces suivant la profondeur ζ de leur milieu par

TABLEAU I

$\zeta_i - \zeta_{i+1}$	$\bar{n}_2$	ε_2	d	$\Sigma(\bar{n}_2/\Omega)$
Plaque $4a$				
0-10 μ	4,53	0,27	10 μ	4,98
10-20	3,62	0,29	20	8,96
20-30	3,39	0,22	30	12,68
30-40	3,16	0,23	40	16,15
40-48	2,12 (2,65)	0,15	48	18,48
Plaque $4b$				
0-10 μ	2,92	0,25	58	21,52
10-20	2,52	0,26	68	24,14
20-30	2,16	0,15	78	26,39
30-40	2,26	0,12	88	28,74
40-50	2,22	0,27	98	31,05
50-52	0,38 (1,90)	0,13	100	31,45

rapport à la face d'entrée des ions dans la plaque considérée. Ces groupements correspondent, dans les plaques observées, à des couches comprises entre les profondeurs ζ_i et ζ_{i+1} indiquées à la première colonne du tableau I. A la deuxième colonne est porté le nombre moyen $\bar{n}_2$ de traces par champ pour des couches de 10 μ d'épaisseur (sauf pour la dernière couche de chaque plaque, pour laquelle nous avons indiqué entre parenthèses le nombre extrapolé pour une couche de 10 μ). La troisième colonne indique l'erreur-type ε_2 attachée aux moyennes $\bar{n}_2$.

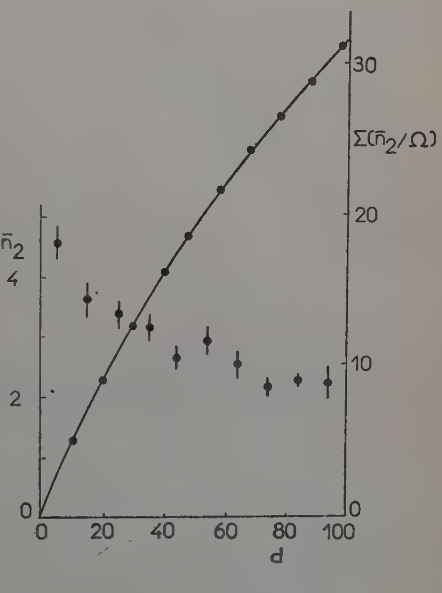


Fig. 6.

Nous avons obtenu les

nombres absolus de traces en tenant compte de l'angle solide Ω de dépouillement. La colonne de droite du tableau donne, en fonction de la distance d à la solution radioactive, la distribution intégrale des nombres absolus de traces. La figure 6 représente les distributions de $\overline{n}_2$ et de $\Sigma(\overline{n}_2/\Omega)$.

CHAPITRE III

Les conséquences de la loi de Fick.

Calcul du nombre des traces α émises pendant la diffusion. — Nous nous proposons tout d'abord de relier les nombres de traces retenues dans le dépouillement de l'expérience précédente, à la concentration en uranium $C(x, y, z, t)$, fonction de point et du temps choisie pour décrire le phénomène de diffusion.

Les trois émetteurs α de l'uranium naturel ont une activité suffisamment faible pour que la concentration $C(x, y, z, t)$ ne diminue pas de manière appréciable durant l'expérience de diffusion, par suite de la désintégration de quelques traceurs. Dans ce cas, il est parfaitement justifié de dire que le nombre de traceurs est proportionnel au nombre d'atomes présents : la constante de proportionnalité est la probabilité de désintégration λ (exprimée en $\sec^{-1}$).

Un élément de volume $dv = dxdydz$ pris autour du point $M(x, y, z)$ contient, à l'instant t, $C(x, y, z, t).dv$ atomes radioactifs dont la fraction $\lambda.C.dv.dt$ se désintègre entre les instants t et $t + dt$. Au cours de l'expérience, le nombre de traces émises par un volume V sera donné par :

$$n_V = \lambda \int\int\int_V dv \int_0^\tau C(x, y, z, t)dt. \qquad [1]$$

Correction de volume. — Le milieu dans lequel nous étudions la diffusion est constitué de gélatine (gonflée d'eau) et de cristaux d'halogénures d'Ag. Compte tenu des dimensions réticulaires de ces cristaux, il est très improbable que les gros édifices uraniés puissent y pénétrer : le volume occupé par les cristaux est donc vide d'uranium. Nous devons donc étendre l'intégrale [1] au seul volume V′ occupé par la gélatine et l'eau de gonflement. Moyennant des hypothèses simples sur la forme et les dimensions des cristaux d'halogénures, on peut démontrer que le rapport des nombres $n_{V'}/n_V$ est égal au rapport w des volumes V′/V (d'après les données concernant le contenu des émulsions gonflées, w est égal à environ 0,93). Si on introduit la moyenne de la fonc-

tion C(t) pendant l'intervalle de temps (O, τ) que dure la diffusion, on aura finalement :

$$n = \lambda\tau w \int\int\int_V \overline{C}(x, y, z, \tau)dxdydz \qquad [2]$$

où :

$$\overline{C}(x, y, z, \tau) = \frac{1}{\tau}\int^{\tau} C(t)dt.$$

Correction de durée. — Le nombre de traces n donné par l'expression [2] ne concerne que les traces α émises pendant la durée de l'expérience de diffusion. Or, au dépouillement, on retient également les traces émises pendant la période de développement. Nous pensons que, durant le développement, seules, les faces des feuilles constituant le parallélépipède d'émulsion sont appauvries en ions traceurs. Cependant, la partie intérieure des feuilles continue à enregistrer un nombre de traces proportionnel au temps et à la concentration existant au début du développement (temps τ). Les nombres de traces retenues au dépouillement et émises pendant la diffusion sont donc entre eux comme les durées τ' (diffusion + développement) et τ (diffusion seule). Par suite, le nombre de traces retenues au dépouillement est donné par :

$$n_{\text{dép}} = \lambda\tau' w \int\int\int \overline{C}(x, y, z, \tau)dxdydz. \qquad [3]$$

En possession d'un réseau de courbes analogues à celle de la figure 6 et tracées pour différentes durées de diffusion τ, on pourrait déduire à l'aide de [3] la valeur de $\overline{C}(x, y, z, \tau)$ et étudier ainsi directement la loi de diffusion de l'uranyl-carbonate de sodium dans le « gel photographique ». Outre que l'obtention d'un tel réseau de courbes est prohibitivement longue, la méthode utilisée perd toute sensibilité pour les courtes durées de diffusion (quand la correction de durée est trop importante). Aussi, nous avons préféré comparer nos résultats expérimentaux aux nombres calculés à partir de l'expression [3] pour des solutions particulières de la loi de Fick.

Loi de Fick. — Fick (16) suppose que la diffusion dans un milieu matériel obéit aux mêmes lois mathématiques que la propagation de la chaleur. Elle satisfait à l'équation aux dérivées partielles :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}\,(D.\,\overrightarrow{\text{grad}}\,C), \qquad [4]$$

où C(x, y, z, t) désigne la densité de matière qui diffuse dans le milieu : C dépend du temps et varie d'un point à un autre du milieu. Le coefficient D s'exprime en $cm^2.sec^{-1}$ et dépend, en général, du domaine de concentration mise en jeu dans l'expérience de diffusion.

Or, dans l'esprit de Fick, le coefficient D était, à une température donnée, une *constante* caractéristique du corps qui diffuse et du milieu dans lequel s'effectue la diffusion. Comme, par ailleurs, même avec des conditions aux limites simples, l'intégration analytique de [4] ne peut se faire au moyen des fonctions transcendantes usuelles qu'en supposant un coefficient D constant, nous désignons par loi de Fick l'équation restreinte qu'on déduit de [4] en posant $D = Cte$.

Diffusion plane. — Dans certains dispositifs expérimentaux la concentration est la même pour tous les points d'un même plan : C ne dépend que de t et de z et la loi de Fick s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \qquad [5]$$

dont nous écrivons la solution qui satisfait nos conditions aux limites [1] sous la forme suivante :

$$C(u)/C_0 = K(1 - \text{erf}\, u), \qquad [6]$$

avec $u = z/2(Dt)^{1/2}$, le symbole erf désignant l'intégrale des probabilités et K un coefficient de partage dont la valeur est comprise entre 0 et 1.

Nous avons calculé, pour la solution [6], le nombre de traces α *émises pendant la diffusion* par le parallélépipède compris entre les plans $x = \pm a$, $y = \pm b$, $z = z_1$ et $z = z_2$. On obtient :

$$n_{z_1}^{z_2} = \lambda w(4ab) \int_{z_1}^{z_2} dz \int^{\tau} C(z, t) dt.$$

Remarquant que z et t peuvent s'exprimer en fonction de u, moyennant quelques intégrations par parties, on obtient finalement :

$$[7] \quad \begin{cases} n_{z_1}^{z_2} = 2\lambda\tau(KC_0)(4ab)w(D\tau)^{1/2}\Big[\beta(u)\Big]_{u_1}^{u_2} \text{ avec } u_i = z_i/2(D\tau)^{1/2} \\ 3\beta(u) \equiv (1 - \text{erf}\, u)(3u + 2u^3) - (2/\sqrt{\pi})(\exp - u^2)(1 + u^2). \end{cases}$$

Remarque. — Dans l'équation [6], la variable u est une fonction de t, alors que dans les expressions [7], elle désigne la valeur prise par u pour une durée de diffusion τ. Nous n'avons pas voulu lui adjoindre un indice pour ne pas surcharger l'écriture.

Si l'on considère un parallélépipède semi-infini ($0 \leqslant z \leqslant \infty$), le nombre de traces émises par ce volume pendant la diffusion est fini et égal à :

$$N \equiv n_0^{\infty} = 2\lambda\tau(KC_0)(4ab)w(D\tau)^{1/2}(2/3\sqrt{\pi}). \qquad [8]$$

(1) A l'instant initial, la concentration est nulle dans le gel et est égale à C_0 dans la solution radioactive. Si le gel et la solution ont même volume, $K = 1/2$; si la concentration est maintenue égale à $C_0 = Cte$ au cours de l'expérience, $K = 1$ (3).

Cela signifie qu'à partir d'une certaine profondeur z (en pratique, $u = 2$ et $z = 4(D\tau)^{1/2}$, pour une expérience donnée), on ne rencontre plus de trace α, parce que la concentration en uranium y a été insuffisante pour produire une seule trace pendant la durée de l'expérience. On peut alors se servir de N comme d'un facteur de normalisation et écrire :

$$n_{z_1}^{z_2}/N = \left[\beta(u)\right]_{u_1}^{u_2} . (3\sqrt{\pi}/2) \equiv \left[p(u)\right]_{u_1}^{u_2} . \qquad [9]$$

On peut alors considérer que l'expression [9] définit une distribution de probabilité, dont nous calculons les moments d'ordre 1 et 2 en exprimant z en fonction de u :

$$\mu_1 = (\overline{z}) = 2(D\tau)^{1/2} \int_0^\infty u . p'(u) du = (3/8)(\pi D\tau)^{1/2} = (0{,}66467)(D\tau)^{1/2} \qquad [10]$$

$$\mu_2 = (\overline{z^2}) = 4D\tau \int_0^\infty u^2 . p'(u) du = (0{,}8)(D\tau). \qquad [11]$$

Ces formules permettent d'obtenir la valeur du produit $(D\tau)$ à partir des données expérimentales. Il est alors possible de comparer la distribution de fréquence *expérimentale normalisée* à la distribution calculée [9].

Diffusion plane avec réflexion. — Nous venons d'établir les formules qu'on peut déduire de la loi de Fick, en considérant des milieux matériels qui s'étendent, théoriquement, jusqu'à l'infini. En pratique, ces formules sont encore valables si les milieux s'étendent sur plusieurs centimètres de longueur pour des expériences qui durent quelques heures (cf. chap. IV).

Or, dans le cas de l'expérience IV décrite précédemment, on ne peut pas considérer que le gel (s'étendant sur 0,138 cm) constitue un milieu semi-infini. Il faut donc utiliser la solution de la loi de diffusion plane, *effectuée avec réflexion*, dans des milieux de dimensions finies.

La solution diffusante occupe l'espace $O \leqslant z \leqslant h$, le gel occupe la partie $h \leqslant z \leqslant H$. A l'instant initial, la concentration est $C_0 = C^{te}$ dans la solution radioactive et $C = O$ dans le gel. Dans ce cas, la solution de l'équation de Fick est la suivante (3) :

$$\left. \begin{aligned} C(z, t)/C_0 = (h/H) + (2/\pi)\sum_{p=1}^{\infty}(1/p)[\exp(-Dtp^2\pi^2/H^2)] \\ (\sin p\pi h/H).(\cos p\pi z/H). \end{aligned} \right\} \qquad [12]$$

Nous avons calculé le nombre de traces émises par le parallélépidède déjà considéré en utilisant la solution [12]. Les calculs numériques sont plus commodes si l'on pose :

$$z_2 = H ; \quad (z_1/H) = 1 - (\varepsilon_1/180) \quad \text{et} \quad (h/H) = 1 - (E/180)$$

(nous ne considérons que le domaine occupé par le gel $h \leqslant z \leqslant H$; par suite $O \leqslant \varepsilon_1 \leqslant E$, ε_1 et E désignant des angles exprimés en degrés).

En abandonnant l'indice 1 de z et d'ε, on obtient :

$$\left. \begin{array}{l} n_z^{II} = \lambda\tau C_0 w(4ab)[(h\varepsilon/180) - (2H^3/D\tau\pi^4)\sum_{p=1}^{\infty}(1/p^4)(\sin p\varepsilon) \\ \qquad (\sin pE)[1 - \exp(-D\tau p^2\pi^2/H^2)], \end{array} \right\} [13]$$

Il faut noter que, pour une expérience donnée, on connaît la valeur numérique de tous les paramètres qui figurent dans l'expression [13], sauf celle du coefficient D. On se propose justement de calculer D à partir de la distribution expérimentale du nombre de traces $\bar{n}_2$ en fonction de la distance z à la solution radioactive.

Interprétation de l'expérience IV. — Nous avons calculé les valeurs de l'expression [13] en donnant à chaque paramètre la valeur numérique qu'il a dans l'expérience IV. Nous avons choisi, à la suite d'approximations, deux valeurs pour le coefficient D :

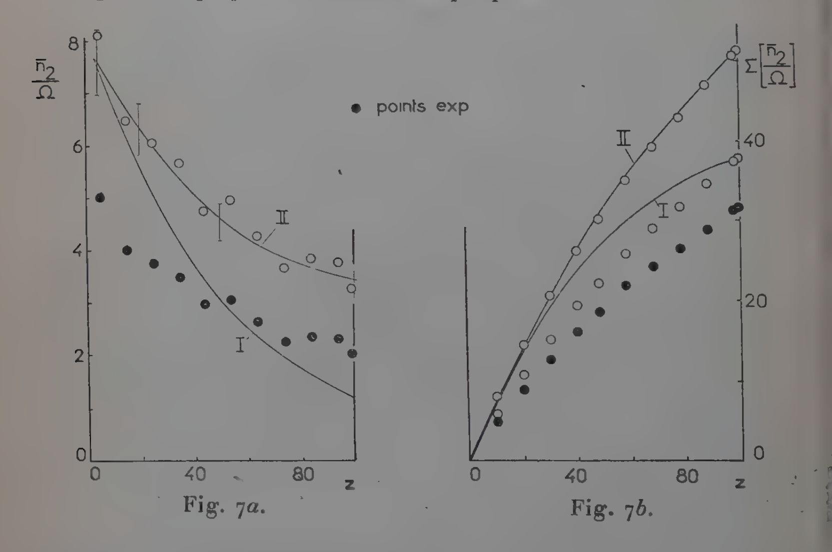


Fig. 7*a*. Fig. 7*b*.

$$D_1 = 12{,}4 . 10^{-7} \text{ cm}^2.\text{sec}^{-1}. \qquad \text{(courbes I)}$$
$$D_2 = 24{,}7 . 10^{-7} \text{ cm}^2.\text{sec}^{-1}. \qquad \text{(courbes II)}$$

Les courbes I et II de la figure 7*b* représentent la distribution intégrale, ainsi calculée, du nombre n de traces par champ en fonction de la distance à la solution radioactive (la figure 7*a* représente la distribution différentielle).

On constate un écart important entre les points expérimentaux et les courbes calculées. Or, la position et la forme des courbes ne dépendent que du produit $D\tau$, dont le seul facteur D est inconnu. Si on choisit des valeurs $D < D_1$, les ordonnées diminuent mais la courbure générale est plus accentuée. Si on choisit des valeurs $D > D_2$, les ordonnées augmentent, mais la courbure est très faible et analogue à celle de la courbe qu'on peut tracer à partir des points expérimentaux.

On constate, par ailleurs, qu'une affinité de rapport 1,71 sur les ordonnées des points expérimentaux, permet d'obtenir des points transformés qui se placent sur la courbe II calculée pour D_2. Seules, les courbes situées au voisinage de II paraissent susceptibles de fournir l'interprétation de nos résultats expérimentaux. Notons que :

$$n_{\text{exp.}}/n_{\text{calc}} = 0{,}58.$$

On pourrait penser que ce rapport 0,58 provienne d'erreurs systématiques, effectuées constamment par défaut et de l'ordre de 42 p. 100 (erreurs analogues à celle qu'on commettrait en négligeant dans le dépouillement la majorité des traces très inclinées sur le « plan de vision » du microscope). A l'analyse, on trouve trois causes possibles d'erreurs.

Nous n'avons calculé que les vingt premiers termes de la série Σ qui, en dépit du facteur $(1/p^4)$, ne converge pas très rapidement, compte tenu de la précision désirable à cause de la valeur élevée du coefficient de Σ. On commet donc une erreur par défaut sur Σ, une erreur par *excès* sur n. Or, on peut dire que la quantité négligée dans le calcul de Σ est inférieure à celle qu'on commet en n'additionnant que les vingt premiers termes de la série $(1/p^4)$, dont on connaît la somme exacte : $\pi^4/90$. Par suite, l'erreur absolue sur n est inférieure à 0,4 trace.

Les erreurs commises sur la mesure des paramètres figurant dans l'expression [13] : concentration C_0, surface d'un champ ($4ab$), épaisseur des feuilles gonflées, etc., introduisent sur n une erreur de 4 p. 100 environ.

La désintégration radioactive étant un processus statistique, il y a lieu d'envisager les erreurs d'échantillonnage, pour lesquelles nous choisissons les erreurs-types. Leur effet varie de 5 à 10 p. 100 en fonction de z.

Les erreurs ne peuvent donc en aucune façon expliquer le rapport 0,58 qui existe entre les nombres expérimentaux et calculés.

La constance du nombre de traces α retenues dans le dépouillement de différentes plages de la feuille $4a$ (fig. 5) montre que les surfaces d'égale concentration sont bien des *plans* à l'intérieur du cylindre qui admet comme section droite le cercle de repérage : ceci justifie l'emploi des expressions valables pour la diffusion plane. Toutefois, on ne peut

pas considérer comme négligeable le nombre des traces situées à l'extérieur de ce cylindre. Un calcul simple montre que le nombre de traces retenues, dans la feuille 4*a* seule, à l'intérieur du cylindre, représente 62 p. 100 du nombre total de traces retenues à l'intérieur et à l'extérieur du cylindre.

Il faut donc *conclure* que, dans le dispositif expérimental utilisé, la diffusion plane est troublée par un phénomène de diffusion cylindrique. Toutefois, le gradient du nombre de traces α en fonction de la distance à la solution radioactive est égal, à un facteur près, au gradient qu'on peut déduire de la loi de diffusion plane. La comparaison des valeurs numériques (0,58 et 0,62) laisse entendre que ce facteur rend compte, à lui seul, de la perturbation cylindrique.

CHAPITRE IV

Second dispositif expérimental.

Technique expérimentale. — La disposition géométrique de l'appareillage utilisé pour l'expérience IV conduit à un phénomène de diffusion relativement complexe. Nous avons donc mis au point un autre dispositif expérimental en vue d'obtenir une diffusion plane. Notre choix a été guidé par la remarque suivante.

Il nous faut mesurer la distance du milieu des traces α à la face d'entrée des ions dans la plaque. Si la diffusion se déroule perpendiculairement au plan des feuilles d'émulsion, ces mesures s'effectuent à l'aide de la vis du mouvement lent du microscope. Ces mesures sont longues et délicates ; en outre, elles sont moins précises que les mesures effectuées dans le « plan de vision » du microscope. On a donc tout intérêt à faire effectuer la diffusion par la « tranche » d'une feuille d'émulsion. Dans ce cas, on groupe les traces retenues dans un même champ de dépouillement et on leur affecte une distance z égale à la coordonnée du centre du champ correspondant. Cette manière de procéder permet encore de mettre en évidence un gradient du nombre de traces α en fonction de la distance z à la solution radioactive.

Comme dans l'expérience précédente, on constitue un parallélépipède au moyen de plusieurs feuilles d'émulsion sans support de verre (Ilford C2, épaisseur 200 μ, surface 19×37 mm²), gonflées dans l'eau distillée pendant 2 heures. Après cette immersion, les dimensions des feuilles sont soigneusement mesurées et les feuilles sont enfermées « en sandwich » entre deux plaques ordinaires (munies de leur support de verre), gonflées également dans l'eau distillée. Les feuilles sont maintenues serrées l'une contre l'autre au moyen d'un élastique. L'ensemble

est déposé soigneusement à la surface de la solution radioactive et maintenu vertical au moyen de deux supports (fig. 8).

Les feuilles ayant 56 mm de longueur au moment de leur utilisation, on peut estimer qu'au centre (à 28 mm des bords verticaux) la concentration des ions traceurs ne dépend, en plus du temps, que de la hauteur z au-dessus de la surface libre de la solution radioactive. Par ailleurs, la hauteur des feuilles d'émulsion enfermées dans le « sandwich » est de 26 mm et on peut considérer qu'il s'agit d'un milieu pratiquement semi infini pour des durées d'expérience de l'ordre de quelques heures.

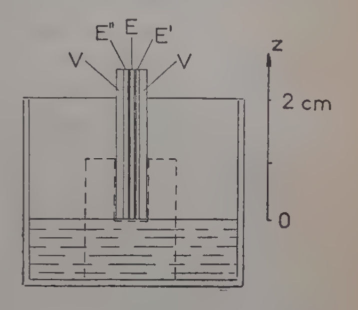


Fig. 8.
Schéma de l'expérience.

Les mesures de la distance z des centres des champs dépouillés à la face d'entrée des ions dans les feuilles nécessitent que cette face soit bien définie. Or, il se fait qu'en général, les faces latérales des feuilles d'émulsion, une fois développées, fixées et lavées, subissent des forces élevées, exercées par la gélatine en cours de séchage.

Afin de réduire cet effet de bord très notable, on fait sécher (5) les feuilles d'émulsion traitées au centre d'un « anneau de garde », constitué par une épaisse couche de gélatine humide. Cela évite que les bords ne sèchent avant le centre et ne subissent des efforts très importants. Si l'anneau de garde est assez épais et suffisamment large, les feuilles centrales sèchent de manière uniforme. On ne peut cependant pas supprimer totalement l'effet de bord : la figure 9 montre le profil du bord de la feuille 7 (il faut remarquer que les cotes verticales sont exagérées 10 fois par rapport aux dimensions latérales). Toutefois, nous verrons que les erreurs commises dans les dénombrements de traces au voisinage de la face gel-solution sont faibles et déjà négligeables à 0,3 mm du bord.

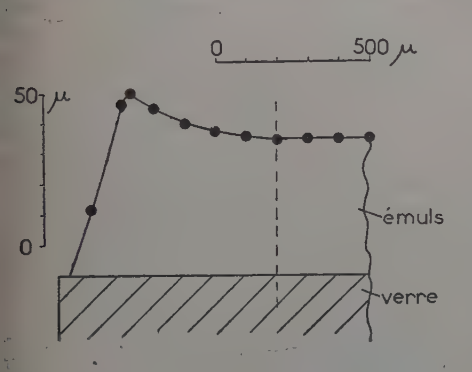


Fig. 9. — Profil du bord (Plaque 7).

Remarque. — Cet effet existe également dans l'expérience précédente, mais les surfaces dépouillées sont suffisamment éloignées des bords pour qu'on n'en tienne pas compte.

Étude détaillée de l'expérience VII. — Outre les modifications géométriques dont il vient d'être question, l'expérience VII a été réalisée dans les conditions suivantes. La diffusion a duré 2 heures et demie et le développement des feuilles 5 minutes. La solution radioactive contenait $C_0 = (1,825 \pm 0,004) . 10^{20}$ atomes d'uranium naturel par centi-

Tableau II

$z_i - z_{i+1}$ (10^{-3} cm) 1	$\bar{n}$ 2	ε 3	$(\bar{n}/N)$ (10^{-3}) 4	$\bar{u}$ 5	$\Sigma(\bar{n}/N)$ exp. 6	$p(u_{i+1})$ calc. 7	u_{i+1} 8
000-015	36,13	1,58	71,23	0,0226	0,107	0,113	0,0451
15- 25	38,30	1,39	75,51	0,0602	0,182	0,183	0,0752
25- 35	31,40	1,43	61,91	0,0903	0,244	0,247	0,1053
35- 45	30,30	1,59	59,74	0,1204	0,304	0,307	0,1354
45- 55	28,30	1,45	55,80	0,1504	0,360	0,364	0,1655
55- 65	25,30	1,17	49,88	0,1805	0,410	0,416	0,1956
65- 85	24,20	1,04	47,71	0,2257	0,505	0,511	0,2558
85-105	18,90	0,83	37,26	0,2859	0,580	0,591	0,3159
105-125	18,05	0,90	35,59	0,3460	0,651	0,659	0,3761
125-145	15,55	0,94	30,66	0,4062	0,712	0,717	0,4363
145-165	13,20	0,86	26,03	0,4664	0,764	0,767	0,4965
165-185	12,10	0,86	23,86	0,5266	0,812	0,809	0,5567
185-205	9,65	0,65	19,03	0,5868	0,850	0,843	0,6168
205-225	7,80	0,63	15,38	0,6469	0,881	0,873	0,6770
225-245	6,65	0,75	13,11	0,7071	0,907	0,897	0,7372
245-265	4,75	0,38	9,36	0,7673	0,926	0,916	0,7974
265-285	4,10	0,51	8,08	0,8275	0,942	0,933	0,8576
285-305	2,85	0,28	5,62	0,8877	0,953	0,947	0,9177
305-335	1,90	0,23	3,75	0,9629	0,964	0,962	1,0080
335-365	1,50	0,27	2,96	1,0531	0,973	0,974	1,0983
365-395	1,27	0,27	2,50	1,1434	0,981	0,982	1,1886
395-425	0,87	0,18	1,72	1,2337	0,986	0,987	1,2788
425-475	0,30	0,09	0,59	1,3540	0,989	0,993	1,4293
475-525	0,56	0,11	1,10	1,5045	0,994	0,997	1,5797
525-625	0,28	0,06	0,55	1,7302	0,9998	0,9994	1,8806

mètre cube et son pH était de 10 (ceci est dû à un excès de carbonate de sodium).

Nous avons dépouillé au milieu de la plaque 10 bandes (jointives et parallèles au sens de la diffusion) de 62 champs chacune, à partir du bord qui a été en contact avec la solution radioactive. Nous avons constaté, au bout de 6,2 mm, qu'on ne rencontre pratiquement plus de traces α (cf. [8]). Nous avons retenu ainsi 5 072 traces au total.

Chacune des bandes de 0,1 mm de large et de 6,2 mm de longueur constitue un échantillon de mesures. Ceci nous permet de calculer les erreurs types attachées aux nombres moyens de traces par champ. Les dénombrements des traces ont été effectués, comme précédemment, à l'aide du carré oculaire.

Le tableau II donne, à la première colonne, l'intervalle (z_i, z_{i+1})

correspondant à des lignes ou des groupes de lignes de dépouillement perpendiculaires au sens de la diffusion. A la seconde colonne, nous indiquons le nombre moyen $\bar{n}$ de traces par champ pour chacun des domaines dépouillés. A la colonne 3, nous donnons les erreurs types ε attachées aux moyennes précédentes. Nous calculons alors (colonnes 4 et 6) les quantités $(\bar{n}/N)$ et $\Sigma(\bar{n}/N)$, à l'aide desquelles nous évaluons les moments μ_1 et μ_2, dont nous déduisons les valeurs : 0,1667 cm et 0,1656 cm pour le produit $(D\tau)^{1/2}$.

On voit que les résultats du calcul des deux moments sont en bon

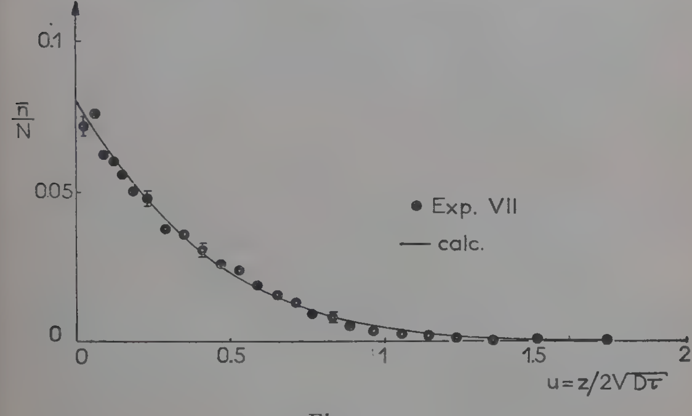


Fig. 10.

accord et la moyenne des deux valeurs trouvées pour $(D\tau)^{1/2}$ est $(0,1662 \pm 0,0006)$ cm.

Les calculs découlant de la loi de Fick faisant intervenir la variable $u = z/2(D\tau)^{1/2}$, nous donnons (colonnes 5 et 8) les valeurs de u correspondant aux distances z expérimentales.

Nous pouvons alors placer les points expérimentaux sur les figures 10 et 11, représentant les distributions *normalisées* calculées, du nombre de traces par champ. Pour quelques points expérimentaux, nous avons indiqué les erreurs statistiques qui suffisent à expliquer les faibles écarts entre les points expérimentaux et la courbe calculée.

On remarque également que la perturbation due à l'effet de bord près de la face gel-solution ($u \sim 0$) est faible ; elle est négligeable à 0,3 mm du bord ($u \sim 0,1$).

***Calcul des coefficients de diffusion* D *et de partage* K.** — Les calculs précédents nous permettent de donner la valeur numérique du coefficient de diffusion D :

$$D_{VII} = (30,68 \pm 0,40) 10^{-7}\ \text{cm}^2.\text{sec}^{-1}.$$

Bien que la valeur de D_{IV} soit beaucoup moins précise que celle-ci on peut cependant dire que D_{VII} est supérieur à D_{IV}. Ceci est en accord avec le fait que la solution radioactive utilisée pour l'expérience VII contient un excès de carbonate de sodium, donc des électrolytes étrangers (24).

Par ailleurs, le dépouillement des 620 champs nous fournit un total $N_{exp} = 5\,072$ traces. Ceci nous permet d'évaluer le coefficient de partage K qui entre dans l'expression [8]:

$$N = (K\Omega).(12\,767), \text{ d'où } (K\Omega) = 0{,}40 \pm 0{,}02.$$

Nous avons estimé pour l'expérience IV que la valeur moyenne de Ω est de $0{,}93 \pm 0{,}04$. Le dépouillement de l'expérience VII a été conduit de la même manière que celui de l'expérience IV, il est donc plausible d'utiliser cette estimation. Par suite, nous trouvons pour le coefficient de partage K la valeur suivante :

$$K = 0{,}43 \pm 0{,}04.$$

Autres expériences. — Nous venons de décrire en détail l'analyse des mesures effectuées pour l'expérience VII. Nous allons maintenant indiquer les résultats obtenus dans diverses conditions expérimentales. Notre but n'était pas de faire une étude systématique de l'influence des différents paramètres physico-chimiques sur la valeur des coefficients D et K. Nous avons préféré faire varier largement les conditions expérimentales afin d'éprouver la validité de la loi de Fick pour la diffusion d'ions traceurs α dans le gel photographique.

Nous avons tout d'abord préparé la solution radioactive, au moyen de la réaction utilisée par Bachelet, Cheylan, Douis et Goulette (2) :

$$UO_3 + 4CO_3HNa + aq. \rightarrow [(UO_2)(CO_3)_3]Na_4 + CO_2 + aq.$$

En outre, nous avons diminué la concentration de la solution radioactive, en vue de réduire l'importance des gradients de concentration au cours de l'expérience.

D'autre part, nous avions constaté, dans l'expérience IV, que l'aire des feuilles d'émulsion gonflées d'eau distillée, diminuait au cours de l'expérience de diffusion. Cela laisse penser qu'une partie de l'eau contenue dans le gel passe dans la solution par effet osmotique. La première conséquence de cette diffusion du gel vers la solution est de diminuer la concentration de la solution radioactive au voisinage de l'émulsion. Par ailleurs, d'autres expériences nous ont montré que les dimensions latérales des feuilles d'émulsion sèche passent de 37 (et 19) mm à 56 (et 28) mm au cours d'une immersion de 100 minutes dans l'eau distillée, mais diminuent ensuite jusqu'à 47 (et 24) mm après une immersion de 70 minutes dans une solution saturée de bicarbonate de sodium (pH = 8). Ces feuilles conservent alors prat

uement ces dimensions latérales, au cours d'une troisième immersion lans la solution d'uranylcarbonate. Afin d'éviter que ces changements mportants de volume n'aient lieu durant l'expérience de diffusion, ous avons fait suivre le gonflement des feuilles dans l'eau distillée, ar une immersion dans une solution saturée de bicarbonate de sodium. e gel et la solution contiennent ainsi tous deux le même solvant de CO_3.

Par ailleurs, un barbotage très vigoureux d'air comprimé dans la olution radioactive permet d'éviter un appauvrissement local de la

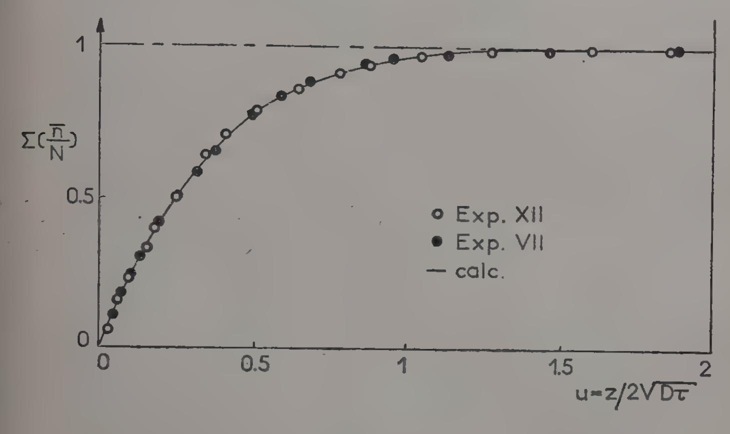


Fig. 11.

olution radioactive au voisinage de l'émulsion. Nous nous plaçons insi dans les conditions limites de Stefan utilisées par J. Salvinien (24). Jne expérience nous a ainsi fourni pour le coefficient de partage K la aleur ($0{,}94 \pm 0{,}06$) qui paraît satisfaisante pour ce cas où la valeur héorique de K est égale à 1. Toutefois, cette technique d'agitation ne onvient pas pour des expériences de longue durée : le courant d'air u voisinage des feuilles d'émulsion humides provoque le desséchage u gel. Aussi avons-nous dû diminuer l'importance de cette agitation, ous avons alors obtenu la valeur $0{,}75 \pm 0{,}05$.

Les valeurs numériques de D trouvées dans ces expériences sont dif- cilement comparables, puisqu'elles correspondent à des diffusions ffectuées dans des conditions par trop différentes. Cependant, les aleurs individuellement trouvées atteignent la précision de 1 p. 100.

Enfin, on peut dire que la distribution *normalisée* du nombre expé- mental de traces α en fonction de la distance à la solution radioactive oïncide, à 1 p. 100 près, avec la distribution $p(u)$ calculée à partir de loi de Fick. A titre d'exemple, la figure 11 indique les points expé-

rimentaux obtenus pour les expériences VII (étudiée au paragraph[e] précédent) et XII (qui a réuni les conditions expérimentales les plu[s] satisfaisantes).

CONCLUSION

Dans cette étude, nous décrivons une technique expérimentale qu[i] permet d'étudier la diffusion d'ions traceurs dans le « gel photographi[-] que nucléaire ». A partir du dénombrement des traces α enregistrée[s] pendant le régime transitoire de la diffusion, nous pouvons obtenir l[a] valeur (à 1 p. 100 près) du produit ($D\tau$) du coefficient de diffusion pa[r] la durée de l'expérience. Nous pensons nous affranchir des effets per[-] turbateurs en ne considérant que la distribution normalisée du nombr[e] de traces α en fonction de la distance à la solution radioactive. La dis[-] tribution expérimentale est en bon accord avec la distribution calcul[ée] à partir de la loi de Fick.

Avec des conditions expérimentales au moins aussi strictes que le[s] nôtres, en utilisant une agitation autre que le barbotage d'air com[-] primé et, si possible, la diffusion en milieu chimiquement homogène (24) tout permet d'espérer que la précision obtenue sur D sera supérieure [à] celle qu'on obtient en mesurant la radioactivité avec des compteur[s] Geiger-Muller. Le gel photographique contient, en effet, ses propre[s] détecteurs de radioactivité : la localisation des traceurs y est donc beau[-] coup plus précise qu'avec des compteurs qui mesurent de l'extérieu[r] l'activité d'un volume mal défini.

L'émulsion photographique nucléaire n'est devenue l'instrument d[e] choix qu'elle est à l'heure actuelle pour l'étude des interactions nucléai[-] res de grande énergie, que grâce aux soins attentifs des physicochi[-] mistes. Il est heureux qu'elle puisse contribuer à faire mieux connaîtr[e] les phénomènes physicochimiques dont elle est le siège.

(Laboratoire de Physique de l'E. N. S., Paris)

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. André. — Diplôme d'études supérieures, Paris, 1952.
(2) Bachelet, Cheylan, Douis et Goulette. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 195[2], **19**, 55.
(3) R. M. Barrer. — *Diffusion in and through solids*, Cambridge Univer[-] sity Press, 1941.
(4) A. Beiser. — *Rev. Mod. Phys.* (U. S. A.), 1952, **24**, 273.

(5) A. Bonetti, C. C. Dilworth et G. P. S. Occhialini. — *Bull. Cent Phys. Nucl. Univ. Bruxelles*, 1951, nº 13*b*.
(6) A. Bonetti et G. Tomasini. — *Nuovo Cimento* (Ital.), 1951, **8**, 693.
(7) E. Broda. — *Nature* (G.-B.), 1947, **160**, 231 ; *Jour. Sci. Instrum.* (G.-B.), 1947, **24**, 136.
(8) A. D. Dainton, A. R. Gattiker et W. O. Lock. — *Phil. Mag.* (G.-B.), 1951, **42**, 396.
(9) C. C. Dilworth, G. P. S. Occhialini et R. M. Payne. — *Nature* (G.-B.), 1948, **162**, 102.
(10) C. C. Dilworth, G. P. S. Occhialini et L. Vermaesen. — *Bull. Cent. Phys. Nucl. Univ. Bruxelles*, 1950, nº 13*a*.
(11) J. Duclaux. — *Diffusion dans les liquides, les gels et les solides*, Act. Sci. Indus. Hermann, Paris, 1936, nos 349 et 350 ; *Colloïdes et gels*, Gauthier-Villars, Paris, 1953.
(12) G. G. Eichholz et F. C. Flack. — *Jour. Chem. Phys.* (U. S. A.), 1951, **19**, 363.
(13) H. Faraggi, A. Bonnet et J. Cohen. — *Jour. Phys. Rad.* (Fr.), 1952, **13**, 105*a*.
(14) H. Faraggi. — *Ann. Phys.* (Fr.), 1951, **6**, 325.
(15) J. M. Faverge. — *Méthodes statistiques en psychologie appliquée*, P. U. F., Paris, 1954.
(16) Fick. — *Phil. Mag.* (G.-B.), 1855, **10**, 30 ; *Pogg. Ann.* (All.), 1855, **94**, 59.
(17) E. H. Fleming Jr., A. Ghiorso et B. B. Cunningham. — *Phys. Rev.* (U. S. A.), 1952, **88**, 642.
(18) A. J. Herz. — *Jour. Sc. Instrum.* (G.-B.), 1952, **29**, 15 et 60.
(19) E. E. Jelley et R. B. Pontius. — Centenaire de la Société royale de Photographie, Londres, sept. 1953.
(20) C. A. Kienberger. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1561 ; *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 520.
(21) E. Picciotto. — *C. R. Acad. Sc.* (Fr.), 1949, **228**, 173 et 247 ; *Bull. Cent. Phys. Nucl. Univ. Bruxelles*, 1948, nº 4.
(22) J. Pouradier et M. Abribat. — *Sci. Indus. Photogr.* (Fr.), 1944, **15**, 204.
(23) O. Rochat. — *Mém. Soc. Vaud. Sci. Nat.* (Suis.), 1949, **9**, 195.
(24) J. Salvinien, R. Marignan et S. Cordier. — *Jour. Chim. Phys.* (Fr.), 1954, **51**, 101 ; *C. R. Acad. Sci.* (Fr.), 1954, **238**, 888 et 1710.
(25) G. T. Seaborg, R. A. Glass et S. G. Thompson. — *Jour. Amer. Chem. Soc.*, 1953, cité dans *Rev. Mod. Phys.* (U. S. A.), 1953, **25**, 644.
(26) L. Vigneron. — *Jour. Phys. Rad.* (Fr.), 1953, **14**, 121.
(27) L. Vigneron et M. Bogaardt. — *Jour. Phys. Rad.*, 1950, **11**, 283.
(28) L. Vigneron, R. Chastel et J. Genin. — *C. R. Acad. Sci.* (Fr.), 1953, **236**, 2053 ; *Jour. Phys. Rad.*, 1953, **14**, 28.
(29) L. Vigneron. — *Jour. Phys. Rad.*, 1949, **10**, 305.
(30) H. Yagoda. — *Radioactive measurements with nuclear emulsions*, 1949, John Wiley et Sons, New-York.

MÉTHODE DE MESURE ABSOLUE DU NOMBRE DE NEUTRONS ÉMIS PAR UNITÉ DE TEMPS PAR UNE SOURCE ÉTALON Ra α Be (1)

Par Maurice GAILLOUD
(Lausanne)

SOMMAIRE

(1) Thèse présentée pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences devan[t] la Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne.

INTRODUCTION

Les mesures absolues de flux neutroniques servent généralement de base à la détermination de la section efficace des diverses interactions (capture, diffusion élastique, etc.) entre noyaux et neutrons ainsi qu'entre noyaux et particules chargées lorsque dans ce cas l'interaction conduit à l'émission de neutrons. L'emploi de sources étalons rend plus aisée la comparaison des valeurs et permet dans les expériences courantes de substituer aux mesures absolues toujours longues et difficiles

des mesures relatives plus simples et plus rapides. Un désaccord important s'est manifesté entre les valeurs absolues mesurées par les divers expérimentateurs, les écarts étant imputables au mode d'obtention des sources ainsi qu'aux méthodes de mesures absolues utilisées. Les techniques de préparation des sources étalons étant constamment améliorées par les laboratoires qui s'en occupent, il est important de perfectionner les méthodes de mesures absolues en usage et d'en rechercher de nouvelles susceptibles de conduire à de meilleurs résultats. C'est le problème auquel nous nous sommes attachés au cours de ce travail.

CHAPITRE PREMIER

Caractéristiques des sources étalons. Principe des diverses méthodes de mesures absolues utilisées jusqu'ici.

Sources de neutrons étalons. — Les techniques de préparation des sources de neutrons étalons et l'étude de leurs caractéristiques ont fait l'objet de diverses publications (6) (12) (15) (28) (32) (40) (61) (66) (68). Nous rappellerons ici brièvement que les étalons en usage sont basés généralement sur les réactions α, n du glucinium et γ, n du glucinium ou du deutérium.

Les sources du type α, n, constituées par un mélange homogène et très condensé de glucinium en poudre et du sel d'un émetteur α, ont l'avantage d'être de petite dimension (de l'ordre de 1 cm^3) et d'avoir un rendement élevé, voisin de 10^7 neutrons par seconde par Curie de radioélément. Par contre, étant donné le faible parcours des alphas dans le glucinium (20 à 40 μ), elles sont susceptibles de présenter une certaine instabilité d'origine mécanique (déplacement de matière) et chimique (oxydation). Le bilan de la réaction ${}^9_4\text{Be}(\alpha, n){}^{12}_6\text{C}$ est de 5,65 MeV ; pour diverses raisons (variation de la quantité de mouvement cédée au neutron suivant la direction d'émission de celui-ci, existence de divers états excités du ${}^{12}_6\text{C}$, freinage des alphas dans le glucinium), les neutrons produits à partir d'alphas monocinétiques ont des énergies distribuées en un spectre ; on observe simultanément l'émission de photons d'énergie comprise entre 4,5 et 16,7 MeV. Parmi les deux émetteurs alphas communément utilisés, le polonium ($E_\alpha = 5{,}298$ MeV) a l'avantage d'émettre presque exclusivement des alphas, par contre sa période est courte (140 jours) ; aussi lui préfère-t-on souvent le radium ($E_\alpha = 4{,}795$ MeV et 4,610 MeV), dont la période est de 1 590 ans, qui a cependant l'inconvénient d'émettre un

ayonnement gamma pénétrant ($E_{\gamma\,max} = 0{,}189$ MeV), accompagné du ayonnement gamma émis par ses descendants : le RaB ($E_\gamma = 0{,}351$ MeV), e RaC ($E_{\gamma\,max} = 2{,}193$ MeV) et le RaD ($E_{\gamma\,max} = 0{,}047$ MeV). Le pectre d'émission neutronique des sources α, n a une forme compliuée et n'est pas connu d'une manière précise ; celui des sources Ra α Be 'étend de 0 à 13 MeV en présentant un maximum prononcé à 4 MeV t plusieurs maxima moins accentués. Le flux neutronique émis par ne source Ra α Be ne contenant à l'origine que du radium pur s'accroît ans le rapport de 1 à 5 pendant le temps nécessaire (1 mois environ) l'établissement de l'équilibre du dépôt actif à courte période : aA ($E_\alpha = 6{,}00$ MeV), RaC ($E_\alpha = 5{,}50$ MeV) et RaC′ ($E_\alpha = 7{,}68$ MeV). 'accroissement correspondant ensuite à la formation du Po est donné ar la relation :

$$S(t) = S(o)[1 + 0{,}17(1 - e^{-\lambda t})] \quad [1]$$

ù : $S(o)$ = flux émis à l'équilibre du dépôt actif à courte période ;
λ = constante radioactive du RaD : $\lambda = 8{,}65 \cdot 10^{-5}\ j^{-1}$;
$0{,}17$ = coefficient déterminé expérimentalement (16).

Les sources γ, n (ou photoneutroniques) se présentent sous la forme 'une sphère ou d'un cylindre constitué par du glucinium ou de l'eau ourde, dont le centre est occupé par un émetteur gamma. Aux qualités e stabilité mécanique et chimique, elles joignent l'avantage de pouoir être préparées avec un rendement bien reproductible. En contreartie, elles présentent trois inconvénients par rapport aux sources α, n : lles sont de plus grandes dimensions (de l'ordre de 5 cm³), leur renement est bien inférieur (10^4 neutrons par seconde par Curie), à égaté de flux neutronique, le rayonnement gamma émis est beaucoup lus intense (environ 1 000 fois). Les seuils des réactions ${}^9_4Be(\gamma, n){}^8_4Be$ ${}^2_1D(\gamma, n){}^1_1H$ sont situés respectivement à — 1,67 MeV et — 2,23 MeV. omme émetteur gamma, on utilise soit un radioélément naturel, généalement le radium, soit un isotope radioactif, communément le Na ($E_\gamma = 2{,}76$ MeV ; T = 14,9 h) le ${}^{140}_{57}La$ ($E_\gamma = 2{,}5$ MeV ; T = 40 h) u le ${}^{124}_{51}Sb$ ($E_\gamma = 1{,}70$ MeV ; T = 60 j). Dans le premier cas, le flux mis est pratiquement constant (période du radium) ; dans le second ar contre, il décroît rapidement suivant la période du radioélément tilisé. Le spectre d'émission neutronique des sources étalons γ, n est lus simple que celui des sources α, n ; le spectre des sources Ra γ Be ar exemple comprend deux groupes de neutrons d'énergies voisines e 0,12 MeV et 0,51 MeV.

Des progrès importants ont été réalisés depuis quelques années dans es techniques de préparation des sources étalons en général et se sont raduits par un accroissement considérable du rendement de celles-ci,

par une amélioration des conditions de reproductibilité et une garantie plus sûre quant à leur stabilité.

Méthodes de mesures absolues utilisées. — On peut classer les méthodes de mesures absolues en usage en trois groupes (7) (21) (41) (42) (74) : celles procédant par intégration spatiale des densités neutroniques créées dans un modérateur, celles mettant en œuvre un réacteur nucléaire, et celles consistant à mesurer le flux de particules chargées associées à la réaction de production des neutrons.

Mesures absolues par intégration. — La source est placée au centre d'un modérateur, c'est-à-dire un matériel léger (hydrogène, deutérium, carbone) dans lequel les neutrons sont rapidement freinés à la suite des collisions avec les noyaux légers et sont ainsi pratiquement tous capturés dans un espace restreint de volume V (1 m³ environ). A l'équilibre (il s'établit en moins de 10^{-2} seconde), on peut donc admettre que :

$$[I_2] \quad \left\{ \begin{aligned} S &= \iiint n(x, y, z) \, . \, dV \\ &= \iiint \mathfrak{N} \, . \int_0^{E\,max} \Phi(x, y, z, E) \, . \, \sigma_c(E) \, . \, dE \, . \, dV, \end{aligned} \right.$$

en appelant :

S : le nombre total de neutrons émis par seconde par la source.

$\Phi(x, y, z, E)$: le flux de neutrons d'énergie E au point $P(x, y, z)$, la source étant supposée à l'origine du système de coordonnées cartésiennes.

$\mathfrak{N}$: le nombre de noyaux du milieu par centimètre cube.

$\sigma_c(E)$: la section efficace de capture ou de réaction pour les neutrons d'énergie E.

$n(x, y, z)$: le nombre total de neutrons capturés par centimètre cube et par seconde au point $P(x, y, z)$.

Deux procédés d'intégration ont été séparément mis en œuvre :

Méthode par intégration physique. — Un élément donnant lieu avec les neutrons lents à une réaction caractérisée par une grande section efficace et un effet secondaire mesurable avec précision est incorporé d'une manière homogène au modérateur. Le nombre total de neutrons émis par la source par unité de temps se calcule soit à partir de la mesure du nombre total de noyaux de la substance incorporée ayant réagi, soit à partir de la mesure du nombre de noyaux réagissant par unité de temps. Ces diverses techniques donnent toutes une intégration immédiate indépendante de la distribution spatiale, nous verrons par la suite les inconvénients inhérents à chacune d'elles.

Utilisant la réaction ${}^{10}_{5}B(n, {}^{4}_{2}He){}^{7}_{3}Li$, Paneth et coll. (55) ont dosé la totalité de l'hélium produit à l'intérieur d'un récipient sphérique

de 0,5 m³ rempli par du borate de méthyle, dans lequel les atomes du modérateur (hydrogène, carbone, oxygène) n'absorbent qu'une fraction négligeable (< 1 p. 100) des neutrons. Si les appareils nécessaires à ce dosage sont compliqués, cette méthode s'est montrée d'une grande sensibilité. Alder et P. Huber (3), O'Neal et Scharff-Goldhaber (54) ont déterminé le nombre de désintégrations du radiomanganèse à saturation pour une solution de sulfate manganeux constamment agitée et dont la concentration est connue. La radioactivité du manganèse précipité d'une partie aliquote de la solution est mesurée en valeur absolue dans un compteur ou une chambre d'ionisation d'angle solide 4π. L'activité spécifique du radiomanganèse étant faible, il y a lieu de faire intervenir une importante correction due à l'autoabsorption. Combinant les méthodes ci-dessus, Seidl et Harris (Lab. de l'Argonne) (65) ont irradié une solution mixte contenant du bore et du manganèse par le flux intense d'un réacteur nucléaire ; la majorité des neutrons sont capturés par le bore, étant donné la concentration de ce dernier. L'hélium, qui est produit ici en quantité beaucoup plus grande que précédemment, peut être dosé avec une précision accrue. Le rapport entre le nombre total de noyaux du bore ayant réagi et l'activité du radiomanganèse mesurée à saturation à l'aide d'un compteur immergé dans une position définie, est indépendant de l'intensité et du spectre de la source, ceci pour autant que la même géométrie de mesure de la radioactivité soit conservée. Si la même solution est irradiée par une source étalon, la seule mesure de l'activité au compteur immergé permet le calcul du nombre de neutrons émis par la source par unité de temps.

Méthode par intégration géométrique. — Ici, l'intégration spatiale du nombre $n(x, y, z)$ de neutrons capturés par centimètre cube et par seconde en divers points du modérateur doit être effectuée par l'un des procédés mathématiques connus.

Soit un détecteur placé au point $P(x, y, z)$, appelons :

$\mathcal{N}'$: le nombre de noyaux du détecteur par centimètre cube.

$\sigma'_c(E)$: la section efficace de réaction de ceux-ci pour les neutrons d'énergie E.

$n'(x, y, z)$: le nombre de neutrons capturés par centimètre cube et par seconde dans le détecteur.

On a :

$$n'(x, y, z) = \mathcal{N}' . \int_0^{E_{max}} \Phi(x, y, z, E) . \sigma'_c(E) . dE.$$

En l'absence du détecteur, le nombre de neutrons capturés par centimètre cube et par seconde dans le modérateur est égal à :

$$n(x, y, z) = \mathcal{N} . \int_0^{E_{max}} \Phi(x, y, z, E) . \sigma_c(E) . dE.$$

Dans le cas général, pour calculer $n(x, y, z)$ à partir de $n'(x, y, z)$ en un point, il est nécessaire de connaître en ce point la répartition des neutrons en fonction de l'énergie E, ainsi que les variations de σ_c et σ'_c dans le domaine d'énergie considéré.

Il est intéressant d'utiliser des conditions expérimentales dans lesquelles ce calcul se simplifie. C'est ainsi que dans les modérateurs habituels (eau, paraffine, graphite), l'expérience a montré que plus de 99 p. 100 des neutrons ne réagissent qu'après avoir été ralentis jusqu'à une énergie voisine de $kT = 0{,}025$ eV (énergie moyenne d'agitation thermique à 20° C). Dans tout le domaine des énergies thermiques ($O < E < 0{,}2$ eV, cut-off du cadmium), les sections efficaces de réaction des éléments légers (H, C, O) varient proportionnellement à l'inverse de la vitesse des neutrons (loi des $1/v$) :

$$\sigma_c(E) = \sigma_{c\,th} . (kT)^{1/2} . E^{-1/2},$$

où : $\sigma_{c\,th}$ = section efficace de réaction pour $E = kT$; on peut donc poser :

$$n(x, y, z) = \mathcal{N} . \sigma_{c\,th} . (kT)^{1/2} . \int_0^{E_{max}} \Phi(x, y, z, E) . E^{-1/2} . dE.$$

Il est facile d'autre part de trouver un détecteur dont la section efficace de réaction satisfait à la loi des $1/v$, ce qui permet d'écrire :

$$n'(x, y, z) = \mathcal{N}' . \sigma'_{c\,th} . (kT)^{1/2} \int_0^{E_{max}} \Phi(x, y, z, E) E.^{-1/2} . dE,$$

où $\sigma'_{c\,th}$ = section efficace de réaction des noyaux du détecteur pour $E = kT$.

Il en résulte que :

[I₃] $$n(x, y, z) = n'(x, y, z) . \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{N}'} . \frac{\sigma_{c\,th}}{\sigma'_{c\,th}} .$$

Il suffit de connaître les rapports $\mathcal{N}/\mathcal{N}'$ et $\sigma_{c\,th}/\sigma'_{c\,th}$ pour que, déterminant $n'(x, y, z)$, on puisse calculer $n(x, y, z)$ sans pour cela faire intervenir la distribution énergétique des neutrons. La relation [I₂] devient :

[I₄] $$S = \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{N}'} . \frac{\sigma_{c\,th}}{\sigma'_{c\,th}} \iiint n'(x, y, z) dV.$$

Cette intégration étendue au volume ne peut être aisément effectuée que si la distribution des neutrons autour de la source a une symétrie sphérique ; l'expression [I₄] s'écrit alors :

[I₅] $$S = 4\pi . \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{N}'} . \frac{\sigma_{c\,th}}{\sigma'_{c\,th}} . \int_0^{r_{max}} n'(r) . r^2 . dr.$$

Il est facile d'éviter la détermination du rapport $\sigma_{c\,th}/\sigma'_{c\,th}$; pour cela il suffit d'incorporer au modérateur l'élément ou un composé de l'élé

ment détecteur, en concentration telle que la section efficace macroscopique des constituants légers du modérateur soit négligeable par rapport à celle de l'élément réagissant incorporé ; dans ces conditions, le rapport $\sigma_{c\,th}/\sigma'_{c\,th}$ est égal à l'unité.

Les isotopes 10 du bore, 6 du lithium, le manganèse 55, l'or 198 et beaucoup d'autres isotopes stables constituent d'excellents détecteurs, remplissant les conditions requises ci-dessus. Les uns, tels que le bore ou le lithium, réagissent immédiatement avec les neutrons pour donner des particules ionisantes lourdes, tandis que les autres se transforment par capture de neutrons en un radioélément, et c'est alors la mesure de la radioactivité provoquée qui rend compte du flux neutronique.

Les premiers détecteurs sont mis en œuvre sous forme de BF_3 ou LiF par exemple dans des compteurs G-M (Bauer et coll. (8), Agnew et coll. (2), Walker (73) (Los Alamos)), et surtout dans des chambres d'ionisation (Frisch (23), Bracci et coll. (11), Larsson (46)), le dénombrement des noyaux réagissant étant effectué à l'aide d'un amplificateur proportionnel sélectif. La dimension relativement grande des compteurs et des chambres d'ionisation entraîne une modification des distributions spatiale et angulaire des neutrons ; dans les conditions où peuvent être effectuées les mesures, ces appareils créent une dépression locale de la densité neutronique et d'autre part le flux de neutrons atteignant les couches profondes du détecteur est fortement réduit ; les corrections à apporter, peu précises, sont comprises entre 10 et 30 p. 100. Enfin, les mesures qui sont nécessairement effectuées pendant l'irradiation doivent tenir compte des effets parasites (protons de recul, ionisation due au rayonnement gamma).

Les détecteurs du deuxième type sont généralement irradiés jusqu'à saturation ; l'activité absolue est ensuite mesurée à l'aide d'un compteur G-M 4π (Cohen (14)) ou d'une chambre d'ionisation (Amaldi et Fermi (4), (5)), ou encore par la technique des coïncidences (Larsson (46), Rotblat (60), De Troyer et Tavernier (16)), afin de rapporter la radioactivité du détecteur à l'époque où la source a été éloignée. Cette manière de faire évite les inconvénients inhérents à l'usage des compteurs ou des chambres d'ionisation contenant du bore ou du lithium, les détecteurs étant constitués ici par des pellicules de moins de 0,1 mm d'épaisseur, ne donnant lieu par conséquent qu'à une faible (< 5 p. 100) dépression locale du flux neutronique. Par contre, il y a lieu de remarquer que la précision de la mesure de la radioactivité du détecteur devient faible lorsque ce dernier n'est plus proche de la source.

Mesures absolues à l'aide d'un réacteur nucléaire. — On utilise un réacteur fonctionnant à puissance constante. Par l'introduction d'une source, la puissance du réacteur s'élève ; il est nécessaire d'introduire un absorbeur supplémentaire de manière à ramener la puissance de la

pile à sa valeur initiale. Si cet absorbeur est constitué d'un seul isotope capable de devenir radioactif par capture de neutrons, à la saturation le nombre de désintégrations par unité de temps de ce radioélément sera égal au nombre de neutrons émis par la source. La mesure absolue de la radioactivité, qui peut se faire par la méthode utilisant les coïncidences, fournit donc la grandeur cherchée. Tel est le principe sommairement exposé de la méthode de mesure utilisée par Littler (Harwell) (13) (47). Diverses corrections doivent intervenir pour tenir compte des perturbations créées par l'absorption des neutrons dans le matériel constituant la source, par la modification de la géométrie et celle du spectre d'énergie des neutrons émis par la source. Notons que cette dernière correction est petite, et par suite que la mesure absolue de l'émission neutronique d'une source est peu affectée par la nature du spectre.

Cette méthode, qui n'exige que peu de mesures, ne peut cependant être mise en œuvre que dans le cas de sources étalons suffisamment intenses (flux supérieur à 10^7 neutrons par seconde), l'incertitude du résultat obtenu ne paraissant alors pas dépasser 4,5 p. 100.

Mesures absolues par détermination du flux des particules ionisantes émises lors de la réaction de production des neutrons. — Les particules chargées émises simultanément aux neutrons doivent avoir une énergie cinétique initiale suffisamment grande pour pouvoir être détectées avec sûreté. Martin et coll. (51) ont utilisé la réaction ${}^2_1H(\gamma, n).{}^1_1H$. Une première chambre d'ionisation, remplie par du deutérium gazeux, contient en son centre une source gamma de faible intensité (0,5 mC de RhTh ou ${}^{24}Na$) ; dans ces conditions, les photo-protons produits dans le gaz peuvent être dénombrés avec exactitude. Par contre, le flux de neutrons émis, égal au flux de protons mesuré, est beaucoup trop faible (35 neutrons par seconde par Curie) pour servir de flux étalon. C'est la raison pour laquelle on utilise dans ce but un récipient de même volume que la chambre d'ionisation décrite ci-dessus, rempli d'eau lourde et contenant une source gamma beaucoup plus intense que la précédente (50 mC), ceci de manière à obtenir un flux de neutrons assez élevé. Le nombre de neutrons émis par cette source peut être calculé à partir du nombre de neutrons déterminé pour la chambre d'ionisation, en tenant compte du rapport des intensités des sources gamma et du rapport des densités des atomes du deutérium.

Cette méthode paraît la plus précise parmi celles établies jusqu'ici, l'erreur admise par les auteurs n'excédant pas 1,3 p. 100.

A l'époque où nous avons commencé ce travail (1950), les résultats publiés présentaient de fortes divergences, les rendements, exprimés en neutrons par seconde par Curie, allant de $0,68 . 10^7$ (O'Neal et Scharff-Goldhaber, 1946), $0,63\ 10^7$ (Alder et P. Huber, 1949), à $1,59 . 10^7$

(Rotblat, 1943). Il paraissait évident qu'une part importante de ces écarts résultait du mode de préparation des sources étalons, mais la comparaison des valeurs obtenues pour une même source à l'aide de méthodes différentes avaient déjà mis en évidence l'existence d'écarts bien supérieurs aux incertitudes de mesures admises.

CHAPITRE II

Mesure absolue utilisant l'intégration géométrique et physique.

Principe de la méthode. — Nous nous sommes proposés d'éliminer les inconvénients inhérents aux méthodes basées exclusivement soit sur l'intégration géométrique, soit sur l'intégration physique. En combinant ces deux techniques, nous avons pu améliorer les conditions d'application de chacune d'elles.

La source est placée au centre d'un modérateur constitué dans une première série d'opérations par une solution homogène, soumise à une agitation permanente, d'un détecteur capable d'absorber les neutrons pour devenir radioactif. A l'équilibre, un compteur immergé dans une position définie donne après retrait de la source une activité mesurable avec précision à partir de laquelle il est aisé de calculer le taux de comptage $a_1(o)$ rapporté à l'époque de l'éloignement de la source. Cette grandeur est proportionnelle au nombre A_1 de noyaux du radioélément formés par unité de temps à l'équilibre dans la totalité de la solution.

Dans une seconde série d'opérations, le modérateur est constitué de deux parties : la source se trouve au centre d'une sphère remplie d'une solution contenant un élément capable de réagir avec les neutrons pour donner des particules lourdes ionisantes. Cette sphère est immergée dans la même solution que celle utilisée dans la première opération, un volume de cette solution, égal au volume de la sphère, étant prélevé de manière à conserver constant le volume total du modérateur. Le nombre N de neutrons absorbés par seconde dans la sphère est déterminé par intégration géométrique (voir p. 5), à l'aide d'émulsions photographiques nucléaires dans lesquelles a été incorporé un sel du même élément que celui absorbant les neutrons dans la sphère. Ayant ensuite remplacé cette dernière par le volume correspondant du liquide momentanément prélevé, et après agitation convenable, on calcule le taux de comptage $a_2(o)$ rapporté à la fin de l'irradiation à partir des activités mesurées à l'aide du même compteur et dans les mêmes conditions que celles indiquées ci-dessus. Si A_2 représente le nombre total

de noyaux du radioélément formés à l'équilibre par unité de temps, nous pourrons écrire :

$$[II_1] \qquad \frac{a_1(o)}{a_2(o)} = \frac{A_1}{A_2} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{S}{S - N}$$

où S = nombre de neutrons émis par la source pendant l'unité de temps, k_1 et k_2 = rapports du nombre des atomes du radioélément formés au nombre de neutrons capturés dans la solution de celui-ci, ceci pour tenir compte de l'absorption des neutrons par les constituants de la solution autres que le détecteur.

Il est facile de réaliser des conditions expérimentales dans lesquelles le rapport k_1/k_2 soit très voisin de l'unité. Il résulte de la relation $[II_1]$ que S peut être entièrement calculé sur la base des mesures effectuées :

$$[II_2] \qquad S = \frac{N}{1 - \frac{a_2(o)}{a_1(o)}}.$$

L'intérêt de cette manière de procéder réside essentiellement dans la précision avec laquelle il est possible de déterminer N et le rapport $a_2(o)/a_1(o)$. L'emploi des émulsions photographiques nucléaires pour effectuer l'intégration géométrique présente de grands avantages par rapport à l'utilisation des chambres d'ionisation ou des compteurs dont nous avons signalé les inconvénients. Si l'observation des émulsions nucléaires développées et fixées est longue et parfois fastidieuse, elle permet par contre un comptage précis sur la base d'une excellente discrimination. Il est inutile d'insister sur le pouvoir intégrant de l'émulsion photographique et les conditions géométriques excellentes dans lesquelles on peut l'utiliser.

Conditions expérimentales. — Si la méthode dont nous venons d'exposer le principe est applicable à toute source de neutrons étalons, il n'en reste pas moins que les conditions expérimentales doivent être choisies de manière à accroître le plus possible la précision des mesures.

Notre source étalon Ra α Be, constituée par un cylindre en métal monel (diam. 5 mm, longueur 26 mm) hermétique renfermant 250 mg de glucinium et 49,86 mg de radium, a été préparée en août 1947 (certificats n°s 6 153 et 8 229) dans les Laboratoires de l'Union minière du Haut-Katanga.

Nous avons utilisé comme élément susceptible de s'activer le manganèse sous forme de sulfate manganeux en solution dans l'eau. Cette solution a été introduite (voir fig. 1) dans un récipient cylindrique R (diam. 64 cm, hauteur 70 cm) d'un volume suffisant (200 litres) pour que plus de 97 p. 100 des neutrons soient absorbés, la source étant placée en son centre. La dimension du récipient est limitée, étant donné la faible intensité de la source, par le taux de comptage mesuré au

compteur immergé, taux qui diminue naturellement si les dimensions du cylindre croissent. Tous les neutrons n'étant pas absorbés dans la solution, la faible fraction qui s'en échappe a été mesurée séparément, comme nous le verrons par la suite. Il est clair que si nous avions disposé d'une source plus intense que celle indiquée ci-dessus, nous aurions pu utiliser un plus grand volume de solution, ce qui eût accru

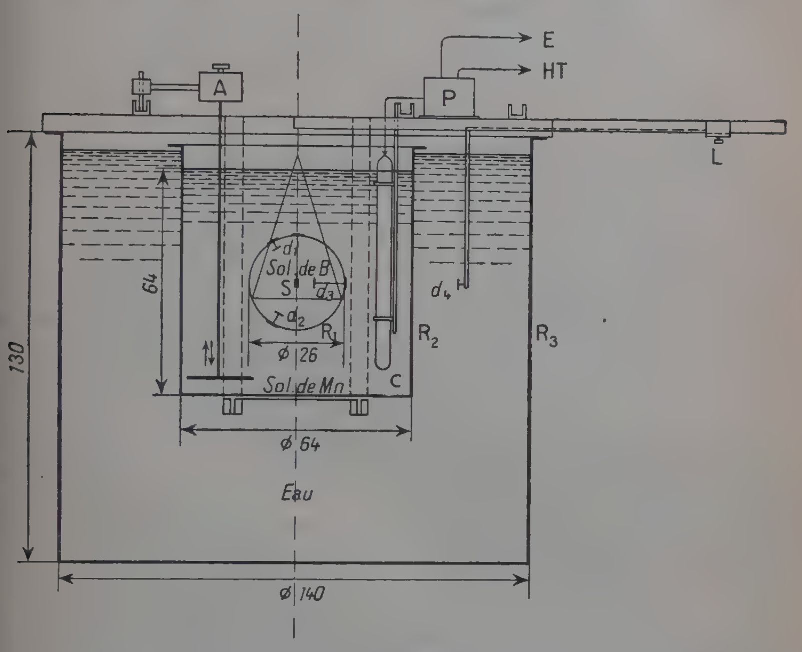


Fig. 1. — Représentation schématique du dispositif de mesure, coupe verticale.

la précision de la mesure. La solution de manganèse a été agitée pendant l'irradiation à l'aide d'un vibreur A assurant une homogénéisation de toute sa masse. L'activité moyenne du radiomanganèse a été mesurée à l'aide de deux compteurs Maze C, du type « à cathode externe » (diam. 3 cm, longueur 45 cm), alimentés par une tension stabilisée de 1 150 ± 10 V, qui ont été immergés dans la solution dans une position définie et toujours la même, après avoir éloigné la source ; les anodes des compteurs étaient reliées en parallèle par l'intermédiaire d'un préamplificateur P à une « échelle » décimale E, leurs cathodes constituées par la solution de manganèse entourant la coque de verre, étaient à la terre.

Le manganèse électrolytique, fourni et analysé par la Société

d'Electrochimie à Bex, ne contenant que des traces de Cu, Fe, Ni, Co et Pb en quantités inférieures à 0,01 p. 100 au total, a été dissous dans de l'acide sulfurique pur pour analyse (Merck); la solution obtenue a présenté un pH de $6{,}5 \pm 0{,}1$. Le choix de son titre a été déterminé par les considérations suivantes :

a) étant donné qu'une fraction importante des neutrons est absorbée par l'hydrogène. le taux de comptage donné par les compteurs et par conséquent la précision de la mesure de l'activité grandissent avec la concentration du manganèse jusqu'à la limite de solubilité du sulfate manganeux,

b) les conditions de validité de la relation [II_2] sont par contre de moins en moins bien satisfaites lorsque la concentration du manganèse augmente. C'est ce qu'indique la comparaison des valeurs de la section efficace macroscopique d'absorption $\Sigma \mathcal{N}_i . \sigma_{ci}$ (*) à celles de la section efficace macroscopique de diffusion $\Sigma \mathcal{N}_i . \sigma_{di}$ (*) de la solution pour des neutrons de diverses énergies et des concentrations en manganèse différentes. Si la concentration du sel de manganèse est inférieure à 1 mol-g par litre de solution, le calcul effectué à partir des sections efficaces du manganèse (1) (29) (30) (34 à 36) (49) (57) (64) (67), de l'hydrogène (1) (29) (33) (37) (52) (75) et du soufre (36) (38) (39) (56) (67) montre que : $\Sigma \mathcal{N}_i . \sigma_{ci} < 0{,}005 \, \Sigma \mathcal{N}_i \, \sigma_{di}$. Dans ces conditions, les neutrons rapides émis par la source seront ralentis jusqu'à une énergie voisine de KT avant d'être capturés par les noyaux du milieu. Les sections efficaces d'absorption du manganèse, du soufre et de l'hydrogène variant proportionnellement à $1/v$ au-dessous de 10 eV environ, le rapport k du nombre de noyaux de radiomanganèse formés par unité de temps à l'équilibre au nombre total de neutrons absorbés pendant le même temps dans la solution de manganèse sera pratiquement indépendant de la distribution énergétique des neutrons et par conséquent de la géométrie d'irradiation (9). Au contraire, si la concentration du sel de manganèse est supérieure à 1 mol-g par litre, le calcul indique que $\Sigma \mathcal{N}_i . \sigma_{ci}$ n'est pas négligeable par rapport à $\Sigma \mathcal{N}_i . \sigma_{di}$. Dans ces conditions, une fraction importante des neutrons rapides sera absorbée par les atomes de manganèse, dont la section efficace d'absorption présente une résonance à 340 eV environ. Le rapport k ci-dessus sera alors fonction de l'énergie des neutrons et des conditions d'irradiation.

Nous avons préparé une solution contenant environ 0,85 mol-g de sulfate manganeux par litre ; dans ces conditions, l'erreur introduite dans le calcul de S (rel. [II_2]) en admettant l'égalité des rapports k_1 et k_2 (rel. [II_1]) est environ 100 fois plus petite que les erreurs de mesure. La solution a été analysée gravimétriquement suivant la

(*) $\mathcal{N}_i$ = nombre d'atomes d'espèce i par centimètre cube,
σ_{ci} = section efficace de capture,
σ_{di} = section efficace de diffusion.

méthode décrite par Scott (62). Le manganèse, précipité sous forme de bioxyde à partir d'une prise aliquote, a été calciné à 1 000° C pendant 2 heures ; au lieu d'opérer la pesée du produit (mélange d'oxydes) recueilli, ce qui nous a paru peu satisfaisant, nous avons dissous celui-ci dans 2 à 3 cm³ d'acide sulfurique concentré en présence de quelques gouttes d'eau oxygénée à 30 p. 100, et après évaporation sur bain de sable, avons porté le résidu de sulfate manganeux obtenu à 800° C jusqu'à poids constant. Le titre moyen trouvé est de $0{,}852 \pm 0{,}005$ mol-g par litre de solution, l'incertitude admise correspondant aux écarts de reproductibilité. Nous nous sommes assurés que nous ne commettions pas d'erreur systématique en effectuant une analyse oxydimétrique du manganèse, par une méthode courante. Il y a lieu de remarquer ici que la valeur absolue exacte de la concentration nous intéressait moins que la variation de celle-ci au cours des expériences ; c'est la raison pour laquelle un dosage hebdomadaire a été effectué selon la méthode gravimétrique ci-dessus, l'évaporation étant compensée par des adjonctions d'eau distillée.

Nous avons fait appel au bore sous forme de métaborate de sodium en solution aqueuse comme élément capable de réagir avec les neutrons pour donner des particules lourdes ionisantes. La solution de bore a été placée dans une sphère R_1 (voir fig. 1) en tôle de fer de 0,3 mm d'épaisseur, de $13{,}0 \pm 0{,}1$ cm. de rayon, délimitant la zone du modérateur où le flux neutronique est suffisamment intense pour pouvoir être mesuré avec précision à l'aide de plaques photographiques nucléaires. Quatre ouvertures ont été pratiquées dans les parois de la sphère : la première, à bord rodé, sur laquelle s'applique un couvercle à bord également rodé, permet d'introduire ou de retirer rapidement la source ; les trois autres, dont la fermeture hermétique est assurée par un couvercle à joint de caoutchouc, sont destinées à l'introduction des détecteurs. Ces derniers sont fixés à l'une des extrémités et perpendiculairement à une tige filetée, dirigée selon un rayon de la sphère, et dont l'autre extrémité est solidaire d'un des couvercles ci-dessus. La distance du détecteur au centre de la source, connue à 0,05 cm près, peut être variée entre 2,00 cm et 12,80 cm. La concentration du sel de bore a été choisie de manière à permettre les mesures les plus précises ; remarquons en effet que l'erreur intervenant dans le calcul de la fraction des neutrons absorbés par l'hydrogène (l'absorption par l'oxygène est négligeable) est d'autant plus faible que la solution est plus concentrée en bore, par contre, le nombre de noyaux du bore réagissant dans l'émulsion nucléaire diminue quand la concentration du bore en solution grandit, ce qui entraîne une diminution de la précision des comptages de traces.

Nous avons préparé une solution environ 0,2 molaire en dissolvant 250 g de métaborate de sodium pur pour analyse (Merck) dans 10 litres d'eau distillée bouillie. La concentration du bore, déterminée par des

méthodes volumétrique (71) et gravimétrique (53) connues, a été trouvée égale à 2,080 ± 0,009 g par litre de solution ; l'erreur admise indique la reproductibilité des mesures.

Pendant toute la durée du travail, le dispositif décrit ci-dessus a été immergé dans une grande cuve R_3 (diamètre 140 cm, hauteur 130 cm), remplie d'eau (voir fig. 1), constituant un diffuseur dans lequel une partie des neutrons qui s'échappent du récipient R_2 sont réfléchis dans la solution de manganèse. Nous avons mesuré la fraction des neutrons absorbés dans ce diffuseur en irradiant un détecteur en divers points de celui-ci, la distance du détecteur à la source étant déterminée sur la règle divisée L.

CHAPITRE III

Mesure absolue par intégration géométrique du nombre de neutrons absorbés dans la solution de bore.

Mesure de l'absorption des neutrons thermiques. — *Emploi de détecteurs de manganèse.* — Ainsi que nous l'avons signalé, si le dénombrement sélectionné au microscope des traces photographiques dans les émulsions nucléaires développées et fixées atteint un haut degré de précision, il est par contre assez long et astreignant. Il deviendrait fastidieux s'il devait être répété pour un grand nombre de plaques photographiques irradiées en divers points de la sphère R_1, en vue de mesurer le nombre de neutrons absorbés par unité de temps dans la solution de bore. C'est la raison pour laquelle nous avons utilisé à cette fin des détecteurs minces de manganèse, préparés en collant une fine poudre de manganèse électrolytique sur une pellicule d'acétate de cellulose, préalablement étalonnés par rapport à une émulsion photographique nucléaire dans laquelle était incorporée un sel de bore en concentration connue.

Dans ce but, chaque détecteur de manganèse a été irradié jusqu'à l'équilibre, dans des conditions géométriques définies, par un flux constant de neutrons lents produit dans un diffuseur de paraffine auxiliaire, puis placé sous la fenêtre mince d'un compteur en cloche, dans des conditions géométriques également définies. A partir de l'activité ainsi mesurée, on a calculé le taux de comptage $\alpha_{tot}(o)$ rapporté à l'époque où l'irradiation a cessé. La mesure a été répétée dans les mêmes conditions après avoir irradié le même détecteur en présence d'une enveloppe de cadmium absorbant les neutrons thermiques ($E < 0,2$ eV), soit $\alpha_{épith}(o)$ le taux de comptage à l'équilibre donné par le compteur. L'activité $\alpha_{th}(o)$ due aux neutrons thermiques exclusive-

nent a été calculée en prenant la différence : $\alpha_{tot}(o) - \alpha_{épith}(o)$. Deux plaques photographiques nucléaires au bore, l'une d'elles étant enveloppée d'une tôle de cadmium, ont été ensuite exposées successivement au même flux de neutrons que les détecteurs de manganèse ; après développement et fixage, on a dénombré les traces photographiques produites par l'action des neutrons sur le bore 10, et obtenu après soustraction de « l'effet cadmium » le nombre ${}_{ém}n_{B\,th}$ de noyaux de bore ayant réagi aux neutrons thermiques par unité de temps et par centimètre cube d'émulsion. Le coefficient d'étalonnage de chacun des détecteurs de manganèse a été calculé en faisant le rapport $\alpha_{th}(o)/{}_{ém}n_{B\,th}$ des grandeurs ainsi déterminées ; ce coefficient, lié à la géométrie de mesure du détecteur, est indépendant de la géométrie d'irradiation de celui-ci, les sections efficaces d'absorption du bore et du manganèse variant toutes deux proportionnellement à $1/v$ dans le domaine des énergies thermiques (voir p. 6).

L'étalonnage étant effectué, le détecteur de manganèse a été irradié jusqu'à l'équilibre en un point de la solution de bore, soient :

$\alpha'_{th}(o)$: l'activité due aux neutrons thermiques mesurée à saturation à l'aide du même compteur G-M en cloche dans les mêmes conditions géométriques que ci-dessus.

${}_{ém}n'_{B\,th}$: le nombre de noyaux de bore qui auraient réagi aux neutrons thermiques dans une émulsion nucléaire au bore irradiée au même point que le détecteur, on a :

$${}_{ém}n'_{B\,th} = \alpha'_{th}(o) \cdot \frac{{}_{ém}n_{B\,th}}{\alpha_{th}(o)} .$$

Cette technique n'a pu être utilisée que pour la mesure de l'absorption des neutrons thermiques dans la solution de bore, à l'exclusion de celle de l'absorption des neutrons épithermiques, la section efficace du bore variant proportionnellement à $1/v$ jusqu'à plus de 10 keV alors que celle du manganèse présente une première résonance à 340 eV environ.

Développement des émulsions photographiques nucléaires au bore. — La présence d'un rayonnement gamma diffusé provenant de la source Ra α Be, ainsi que des gammas de capture, provoque un noircissement rapide des plaques photographiques lorsque celles-ci sont développées dans les conditions habituelles suivant la méthode en température (18). La discrimination des traces correspondant à la réaction n, α du bore 10 et du voile gamma ne pouvant se faire, par les procédés de discrimination déjà établis (désensibilisation partielle des émulsions vierges, affaiblissement des images latentes, sous-développement), que si la dose d'irradiation gamma reçue est inférieure à 10 roentgens, ce qui est loin de nous permettre la discrimination qui

est nécessaire ici (les doses reçues atteignent 100 à 200 rœntgens), nous avons mis au point une nouvelle méthode de discrimination qui combine l'emploi d'un révélateur superficiel au glycin et le sous-développement sélectif des images latentes.

L'étude, par la mesure des variations de pH et de potentiel redox, des propriétés électrochimiques de divers réducteurs organiques, métol, hydroquinone, amidol, glycin, nous a permis de mettre en évidence la stabilité relativement grande du glycin, celui-ci dissous en solution alcaline ($p\mathrm{H} < 10$) en l'absence de sulfite de sodium (dans les révélateurs habituels, le sulfite de sodium protège contre l'oxydation) conservant à l'air (à 20° C) un pouvoir réducteur constant durant plus de 6 heures (24). Nous avons montré qu'il est possible d'utiliser une solution de glycin exempte de sulfite de sodium pour développer des émulsions nucléaires au bore de 200 μ d'épaisseur (et moins), ce qui présente un grand intérêt pour la discrimination des traces de la réaction du bore 10 et du voile gamma. En effet, des expériences précises nous ont révélé (25) que les particules ionisantes lourdes (alphas, lithons, etc.) donnent lieu essentiellement à des images latentes ayant les propriétés d'images latentes superficielles (situées en surface des grains de bromure d'argent), alors que la radiation gamma crée au contraire des images latentes essentiellement internes ou profondes. Or, la présence de sulfite de sodium en concentration élevée dans les révélateurs usuels (comme l'ID 19 par exemple) confère à ceux-ci un certain pouvoir dissolvant du bromure d'argent (propriété cependant moins marquée que dans le cas du thiosulfate de sodium utilisé pour le fixage) et les rend capables de développer tous les grains de bromure d'argent pourvus d'image latente suffisante, que celle-ci soit en surface ou en profondeur ; à ce titre, de tels révélateurs sont qualifiés de révélateurs totaux. La solution de glycin exempte de sulfite de sodium, par contre, constitue un révélateur superficiel, ne développant que les grains de bromure d'argent porteurs d'images latentes superficielles. Déjà dans des conditions de développement normales, elle conduit à une bonne discrimination pour autant que l'intensité du rayonnement gamma reçu ne dépasse pas 30 rœntgens. En opérant un sous-développement contrôlé des images latentes par abaissement du pH de cette solution (les formules des bains utilisés et les conditions précises du développement sont données ailleurs, voir (24)), nous sommes parvenus à reculer la limite de discrimination jusqu'à 200 rœntgens.

Technique du dénombrement des traces correspondant à la réaction** n,α **du bore 10. — Le dénombrement des traces produites par l'action des neutrons sur le bore 10 a été effectué indépendamment par deux expérimentateurs, à l'aide de microscopes Leitz Ortholux à des grossissements de 1 000 et 1 200 fois (objectif à immersion 100 ×, oculaire Huygens 10 × et 12 ×). Ainsi que nous l'avons indiqué dans une récente

publication (26), il est utile de délimiter le champ de mesure par un réticule oculaire circulaire de rayon R' plus petit que celui R'_d du diaphragme oculaire et à l'intérieur duquel sont dénombrées les traces considérées. R et R_d étant les grandeurs correspondantes dans l'émulsion, nous avons choisi R' de manière à ce que $(R_d - R) < 10\ \mu$ (longueur maximum des traces de la réaction du bore). Bien que R' soit constant, R varie naturellement suivant le grossissement de l'optique utilisée, il est donc nécessaire de déterminer R pour les différentes conditions de mesure ci-dessus. Pour connaître le volume du cylindre de mesure, il faut encore déterminer l'épaisseur de la couche photographique. Dans toutes les expériences qui suivent, les plaques destinées à l'irradiation aussi bien que celles développées et prêtes pour les mesures ont été placées dans une enceinte thermostatique ($25,0 \pm 0,1°$ C) où l'humidité relative est de 51 ± 1 p. 100 (*), de manière à fixer la teneur en eau de l'émulsion. Pendant l'irradiation, l'isolation était assurée par un papier de cellophane de 20 μ d'épaisseur, collé sur les bords de la plaque ; pour les comptages, l'émulsion était recouverte d'une pellicule de vernis cellulosique transparent et étanche. Nous avons mesuré l'épaisseur de la couche photographique avant son développement en pointant, à l'aide d'un microscope équipé d'un objectif spécial pour l'observation en épiscopie, successivement la surface supérieure de l'émulsion, puis après déplacement latéral de la platine de quelques millimètres, la surface supérieure du support de verre. La différence de cote était mesurée à l'aide d'un micro-indicateur Compac fixé au bâti du microscope. Vingt mesures ont été effectuées en divers points répartis sur toute l'étendue de la plaque (toujours à plus de 2 mm des bords), l'épaisseur moyenne mesurée est de : $e = 200 \pm 3\ \mu$. Cette valeur a été confirmée par deux nouvelles séries de mesures faites sur deux émulsions du même type, l'une appartenant à un lot différent de celui des deux autres. A titre de contrôle, nous avons mesuré également l'épaisseur de la couche photographique après son développement et son fixage en pointant (éclairage diascopique) successivement des grains d'argent du voile situés aux limites supérieure et inférieure de la gélatine ; l'épaisseur apparente moyenne mesurée (non compte tenu de l'influence de la différence entre l'indice de réfraction de la gélatine et celui de l'huile d'immersion utilisée) est de : $64,8 \pm 1,5\ \mu$. Au cours des opérations du développement et du fixage, l'émulsion subit une contraction dans le sens de l'épaisseur par suite de l'élimination de celle-ci des sels d'argent en excès et du plastifiant qu'elle contenait ; il faut en tenir compte pour rapporter l'épaisseur mesurée ci-dessus à l'émulsion avant son développement. Nous avons déterminé le facteur d'affaisse-

(*) D'après notre expérience (travail de diplôme non publié de M. Wyser), l'épaisseur de l'émulsion varie peu avec l'humidité relative au-dessous de 56 p. 100.

ment des émulsions au bore du type de celles utilisées en irradiant l'une de celles-ci, sous une incidence connue φ_0 (angle avec la normale à la plaque), par un faisceau finement canalisé de particules alphas du ThC′ et en mesurant après développement et fixage l'inclinaison φ (angle avec la normale) des traces des particules alphas. Le facteur d'affaissement apparent, défini par le rapport $\mathrm{tg}\ \varphi/\mathrm{tg}\ \varphi_0$ a été trouvé de $3{,}09 \pm 0{,}05$ (le détail des mesures effectuées se trouve dans (27)) ; on en déduit pour l'épaisseur de la couche photographique avant son développement $e = 200 \pm 6\ \mu$. Cette valeur est en bon accord avec celle déterminée auparavant. On peut montrer (27) que ce dernier calcul rend inutile la connaissance de l'indice de réfraction de la gélatine et de celui de l'huile d'immersion utilisée. Nous avons calculé finalement le volume des cylindres de mesure correspondant à deux conditions de travail : $V_K = 6{,}60 \pm 0{,}14 . 10^{-7}$ cm³ et $V_G = 9{,}80 \pm 0{,}16 . 10^{-7}$ cm³.

Parmi les traces entièrement contenues dans le cylindre de mesure, celles dues à la réaction n, α du ^{10}B peuvent être identifiées d'après leur aspect et leur longueur ; seules entrent en considération les traces pratiquement continues d'une longueur comprise entre 5 et 10 μ (fluctuations maxima de la longueur de parcours (19)). Pour lever les incertitudes qui peuvent se présenter lors de l'identification des traces atteignant l'une des surfaces de l'émulsion et des traces coupant les génératrices du cylindre de mesure, nous avons adopté un critère inusité (les conditions de son emploi sont définies ailleurs (26)) qui assure un comptage plus rapide que les divers critères habituellement en usage. La relation mathématique (voir relation [12] de (26)) permettant le calcul du nombre de noyaux de bore ayant réagi dans un volume d'émulsion donné à partir du recensement des traces photographiques correspondantes est plus simple que celles établies pour d'autres critères. Cette relation n'est valable en toute rigueur que si les longueurs de parcours sont réparties symétriquement autour de la longueur la plus probable, condition qui n'est pas entièrement satisfaite dans le cas de la réaction n, α du bore, ce dernier donnant lieu dans 93 p. 100 des cas à la formation d'un lithon dans l'état excité de 478 keV et dans 7 p. 100 des cas à celle d'un lithon dans l'état fondamental. L'histogramme donnant la répartition des longueurs de parcours pour l'ensemble des deux fragments (alpha + lithon) ne présente cependant qu'une faible dissymétrie, le parcours moyen pour le premier groupe étant de $7{,}2 \pm 0{,}1\ \mu$ et pour le second groupe de $8{,}7 \pm 0{,}2\ \mu$. L'erreur commise en négligeant l'influence de cet effet est très faible (< 1 p. 1 000) par rapport aux autres incertitudes de mesure.

Les statistiques de comptage ont été effectuées en examinant successivement une série de 100 champs juxtaposés dans un carré et dont la surface constitue un domaine. Pour éviter des erreurs pouvant être dues à d'éventuelles inhomogénéités locales dans la répartition des noyaux émissifs, nous avons exploré plusieurs (i) domaines répartis au

hasard sur toute l'étendue de l'émulsion, les bords de la plaque (à plus de 2 mm) étant intentionnellement évités en raison des inhomogénéités de développement qu'ils peuvent présenter. Comme O. Rochat (59) l'a montré, si la répartition des noyaux du bore est uniforme, les moyennes arithmétiques $\overline{n}_i$ du nombre de traces intéressantes par champ, calculées séparément pour chacun des i domaines considérés, sont « normalement » distribuées autour de la moyenne arithmétique $\overline{\overline{n}}$, calculée sur la base de l'ensemble des mesures effectuées, avec une dispersion :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\overline{\overline{n}}}{100}}.$$

Nous avons toujours pris la valeur $\overline{\overline{n}}$ comme estimation de la moyenne arithmétique réelle (que l'on obtiendrait pour un nombre infini de mesures) du nombre de traces par champ, et admis l'intervalle :

$$\varepsilon = \pm 2\sqrt{\frac{\overline{\overline{n}}}{100i}}$$

comme incertitude sur $\overline{\overline{n}}$. Une nouvelle série de comptages portant sur i domaines identiques aux précédents donnerait une moyenne qui a 95 p. 100 de chance d'être comprise dans les limites ainsi définies.

Technique de la mesure de l'activité des détecteurs de manganèse. — Le compteur Geiger-Müller à fenêtre mince (densité superficielle 1,96 mg/cm²) est fixé à un cadre de plexiglass dans lequel coulisse le support du détecteur ; le tout est enfermé dans une carapace de plomb de 5 cm d'épaisseur. Un redresseur stabilisé fournit une haute tension de 1 550 V dont les fluctuations ne dépassent pas ± 10 V. Les impulsions du compteur, amplifiées, sélectionnées par un discriminateur d'entrée, sont enregistrées par une échelle binaire. Le temps mort τ du dispositif de comptage (y compris le temps de résolution de l'échelle) a été déterminé à partir de la mesure de la décroissance d'une préparation de ^{198}Au, suivant la méthode décrite par Cohen (14), il est de 212 ± 20 μ sec. Tout au long du travail, nous nous sommes assurés de la fidélité du compteur en plaçant une source de radium de 0,5 mC à quelques centimètres de celui-ci et en constatant que le taux de comptage obtenu ne variait pas au delà des limites autorisées par la fluctuation d'origine statistique.

La durée de la mesure de l'activité des détecteurs de manganèse a toujours été de l'ordre de grandeur de la période du radiomanganèse (2,59 ± 0,01 h), le taux de comptage $\alpha(o)$ qui serait mesuré immédiatement à la fin de l'irradiation a été calculé par la relation :

$$\alpha(o) = \frac{M - Z}{e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_2}} \qquad [III_1]$$

où :

t_1 et t_2 : époques du début et de la fin de la mesure, la fin de l'irradiation étant prise à l'origine du temps.

M : nombre total d'impulsions enregistrées entre t_1 et t_2, compte tenu de la perte due au temps mort.

Z : mouvement propre (effet zéro) correspondant.

λ : constante de désintégration du radiomanganèse : $\lambda = 7{,}43 \pm 0{,}02 . 10^{-5}$ sec^{-1}.

Les valeurs de M et Z étant toujours suffisamment grandes ($>$ 100 cps), on peut établir (22) que la distribution de leur différence (M — Z) est caractérisée par une dispersion :

$$\sigma_{M-Z} = \sqrt{(M - Z)e^{-\lambda(t_1 - t_2)} + 2Z}.$$

Nous avons pris l'intervalle $\varepsilon = \pm 2 . \sigma_{M-Z}$ comme erreur affectant la valeur de (M — Z), cette erreur étant combinée géométriquement avec les erreurs admises sur λ, t_1, t_2 pour calculer l'erreur sur $\alpha(o)$.

Mesure de la dépression provoquée par la présence du détecteur. — La dépression produite par un détecteur d'épaisseur e est définie par le rapport : $f(e) = n(e)/n(o)$ où :

$n(e)$: nombre de noyaux réagissant dans un volume du détecteur donné,

$n(o)$: nombre de noyaux qui réagiraient dans le volume considéré si le détecteur se comportait comme un détecteur infiniment mince.

Bothe a établi une relation ([19], page 445 de (10)) donnant $f(e)$ en fonction de e et de paramètres liés aux caractéristiques du détecteur et du milieu, pour un flux de neutrons isotrope. Mesurant $n(e)$ (ou toute grandeur proportionnelle) pour diverses épaisseurs e, on peut calculer les paramètres de cette fonction, ce qui permet de déterminer la valeur de $f(e)$ pour une épaisseur quelconque (10) (17) (45) (70).

Nous avons déterminé la dépression du flux de neutrons thermiques produite par un détecteur de manganèse (densité superficielle du manganèse : 60 ± 5 mg/cm^2) dans la paraffine et dans la solution de bore à partir de la mesure des taux de comptages $\alpha_{tot}(o)$ et $\alpha_{épith}(o)$ donnés par le compteur G.-M., le même détecteur de manganèse ayant été irradié jusqu'à l'équilibre successivement en présence d'un nombre croissant de détecteurs identiques placés de chaque côté. Les résultats obtenus (voir fig. 2, courbes 1 et 2), analysés par la méthode des moindres carrés en utilisant la fonction de Bothe, nous ont conduits aux valeurs de f^p_{Mn} et f^B_{Mn} indiquées dans le tableau I.

La dépression produite par une plaque photographique nucléaire Ilford C_2 au bore de 200 μ d'épaisseur (épaisseur de l'émulsion

77 ± 3 mg/cm²) dans la paraffine a été calculée par une technique analogue, à partir de la mesure du nombre ${}_{\text{ém}}n_{\text{B}_{\text{th}}}$ de noyaux de bore ayant réagi avec les neutrons thermiques par unité de temps dans un volume d'émulsion donné (V = 9,80 ± 0,16 cm³) en fonction de l'épaisseur de celle-ci (voir fig. 2, courbe 5). La dépression correspon-

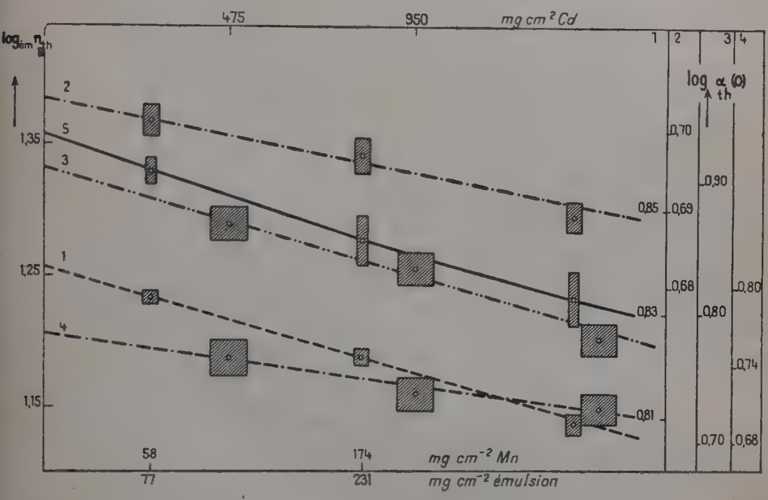


Fig. 2. — Mesure de la dépression provoquée par la présence du détecteur.

1 : log. du taux de comptage à l'équilibre $\alpha_{\text{th}}(o)$ en fonction de l'épaisseur du manganèse ; irradiation dans la paraffine ;

2 : *idem ;* irradiation dans la solution de bore ;

3 : log. du taux de comptage à l'équilibre $\alpha_{\text{épith}}(o)$ en fonction de l'épaisseur du cadmium, irradiation dans la paraffine ;

4 : *idem ;* irradiation dans la solution de bore ;

5 : log. du nombre ${}_{\text{ém}}n_{\text{B}_{\text{th}}}$ de noyaux de bore ayant réagi avec les neutrons thermiques par unité de temps dans un volume d'émulsion donné en fonction de l'épaisseur de celle-ci ; irradiation dans la paraffine.

dante dans la solution de bore n'a pas pu être mesurée avec suffisamment de précision et a été calculée sur la base des résultats précédents, admettant en première approximation que : $f^{\text{B}}_{\text{ém}}/f^{p}_{\text{ém}} = f^{\text{B}}_{\text{Mn}}/f^{p}_{\text{Mn}}$.

Nous avons calculé également la dépression provoquée par une tôle de cadmium de 0,5 mm d'épaisseur (densité superficielle 475 ± 10 mg/cm²), à partir de la mesure des taux de comptages $\alpha_{\text{épith}}(o)$ donnés par le compteur G.-M., un détecteur de manganèse ayant été

irradié jusqu'à l'équilibre successivement en présence d'enveloppes de cadmium d'épaisseur croissante. La relation de Bothe n'étant pas valable ici (le flux des neutrons épithermiques est anisotrope), nous nous sommes contentés d'extrapoler graphiquement les valeurs déterminées expérimentalement, celles-ci, reportées dans un graphique rectangulaire en coordonnées semi-logarithmiques, s'alignant le long d'une droite (voir fig. 2, courbes 3 et 4, tableau I, f^{p}_{Cd} et f^{B}_{Cd}).

TABLEAU I

Importance de la dépression provoquée par le détecteur.

	Densité superficielle en mg/cm²	Dépressions mesurées
Détecteur de manganèse dans la paraffine	60 ± 5	$f^{p}_{Mn} = 0,987 \pm 0,005$
Détecteur de manganèse dans la solution de bore.	60 ± 5	$f^{B}_{Mn} = 0,995 \pm 0,005$
Enveloppe de cadmium dans la paraffine.	475 ± 10	$f^{p}_{Cd} = 0,908 \pm 0,025$
Enveloppe de cadmium dans la solution de bore.	475 ± 10	$f^{B}_{Cd} = 0,959 \pm 0,027$
Emulsion au bore Ilford C_2 200 μ dans la paraffine	77 ± 3	$f^{p}_{ém} = 0,939 \pm 0,028$
Emulsion au bore Ilford C_2 200 μ dans la solution de bore.	77 ± 3	$f^{B}_{ém} = 0,99 \pm 0,03$ (calculée)

Etalonnage des détecteurs de manganèse. — Huit détecteurs de manganèse ont été étalonnés, les taux de comptage $\alpha_{th}(o)$ calculés à partir des mesures faites au compteur G.-M. à fenêtre mince sont donnés dans le tableau II.

Une première émulsion au bore Ilford C_2 de 200 μ d'épaisseur (lot Z 6926) a été irradiée 24 heures (à ± 3 secondes près) dans le di

fuseur de paraffine, puis sous-développée par une solution de glycin contenant 2 cm³ d'acide acétique binormal par 20 cm³ de révélateur (pH = 8,37 ± 0,05). Les mesures ont porté sur 4 domaines de 100 champs chacun, le nombre moyen $\overline{n}$ de traces α-lithons du bore 10 comptées par champ est le suivant (mesures de G) :

1er domaine : $\overline{n_1} = 38{,}90 \pm 1{,}25$ traces par champ
2e domaine : $\overline{n_2} = 39{,}12 \pm 1{,}25$ » »
3e domaine : $\overline{n_3} = 39{,}71 \pm 1{,}27$ » »
4e domaine : $\overline{n_4} = 39{,}19 \pm 1{,}25$ » »
Moyenne : $\overline{\overline{n}} = 39{,}23 \pm 0{,}63$ traces par champ.

Les moyennes arithmétiques des 4 domaines sont toutes situées dans l'intervalle 39,23 ± 0,63, ce qui indique qu'il n'y a pas lieu de tenir compte d'inhomogénéités de répartition du bore dans la zone de la plaque étudiée. Le nombre $_{\text{ém}}n_{\text{tot}}$ de noyaux considérés ayant réagi par centimètre cube et par seconde, calculé à l'aide de la relation [12] de (26) (p. 477), connaissant le volume du cylindre de mesure, la durée de l'irradiation à la source et l'importance de la dépression provoquée par la présence de l'émulsion, est de :

$_{\text{ém}}n_{\text{tot}} = 460{,}4 \pm 17{,}7$ noyaux par centimètre cube et par seconde.

Ce résultat est en accord avec celui calculé à partir des mesures de K (*) relatives à 1 domaine de 100 champs :

$_{\text{ém}}n_{\text{tot}} = 468{,}1 \pm 24{,}8$ noyaux par centimètre cube et par seconde.

Une seconde émulsion au bore, irradiée pendant 14 heures (± 3 secondes) dans le diffuseur de paraffine, a été moins fortement sous-développée que la première, la dose d'irradiation gamma reçue étant plus faible ; la solution de glycin a été additionnée de 1,5 cm³ d'acide acétique binormal par 20 cm³ de révélateur (pH = 9,92 ± 0,05). Les résultats obtenus sont les suivants :

$_{\text{ém}}n_{\text{tot}} = 471{,}2 \pm 22{,}0$ noyaux par centimètre cube et par seconde (mesures portant sur 3 domaines de 100 champs chacun),
$_{\text{ém}}n_{\text{tot}} = 468{.}7 \pm 21{,}1$ noyaux par centimètre cube et par seconde (mesures portant sur 2 domaines de 100 champs chacun).

Ils concordent avec les précédents, ce qui signifie que le degré de sous-développement (dans les limites où nous avons travaillé) n'influe pas sur le résultat des comptages de traces.

Une troisième émulsion au bore a été munie d'une enveloppe de cadmium, puis irradiée et développée pendant le même temps dans les mêmes conditions que la première. L'examen de 10 domaines de

(*) Travail de diplôme non publié de M. Kohlik.

100 champs chacun a conduit à la valeur suivante (on a tenu compte de la dépression produite par l'enveloppe de cadmium) :

$$_{\text{ém}}n_{\text{épith}} = 24{,}8 \pm 1{,}7$$ noyaux par centimètre cube et par seconde.

Retranchant l' « effet cadmium » ci-dessus de la moyenne arithmétique pondérée des résultats précédents, nous obtenons :

$$_{\text{ém}}n_{\text{th}} = 441{,}3 \pm 10{,}9$$ noyaux considérés ayant réagi aux neutrons thermiques par centimètre cube et par seconde.

Cette valeur doit être corrigée, pour prendre en considération les traces correspondant à la réaction n,p de l'azote 14 (longueur : 8 μ environ) qui sont indiscernables des traces α-lithons du bore 10 et qui ont été assimilées à celles-ci lors du recensement des traces intéres-

TABLEAU II

Coefficients d'étalonnage des détecteurs de manganèse
(Densité superficielle du manganèse : 60 ± 5 mg/cm²).

Détecteurs	Diamètre en mm	Taux de comptage à l'équilibre $\alpha_{th}(o)$ cps.sec^{-1}	Nombre de noyaux de ^{10}B ayant réagi par cm³ et par seconde dans l'émulsion $_{\text{ém}}n_{B\text{th}}$	$\frac{\alpha_{th}(o)}{_{\text{ém}}n_{B\text{th}}}$
A_1	29 ± 0,5	5,260 ± 0,033	439,2 ± 10,8	0,01198 ± 0,00031
A_2	29 ± 0,5	5,402 ± 0,031	»	0,01230 ± 0,00031
A_3	29 ± 0,5	5,138 ± 0,030	»	0,01170 ± 0,00030
B_1	20 ± 0,5	3,348 ± 0,025	»	0,00762 ± 0,00020
B_2	20 ± 0,5	3,143 ± 0,025	»	0,00716 ± 0,00019
B_3	20 ± 0,5	3,290 ± 0,025	»	0,00749 ± 0,00019
C_1	10 ± 0,5	1,143 ± 0,021	»	0,002603 ± 0,000080
C_2	10 ± 0,5	1,052 ± 0,019	»	0,002395 ± 0,000073

santes. Compte tenu de l'abondance relative de l'azote et du bore dans l'émulsion :

$$\left(\frac{0{,}061 \text{ g/cm}^3}{0{,}023 \text{ g/cm}^3} (44)\right)$$

et du rapport de leurs secteurs efficaces de réaction :

$$\left(\frac{1{,}8\ 10^{-24}\ \text{cm}^2}{760.10^{-24}\ \text{cm}^2} (31)\ (33)\ (63)\ (67)\ 72)\right),$$

la correction à faire est de 4,8 p. 1 000, ce qui donne finalement :

$$_{\text{ém}}n_{\text{Bth}} = 439{,}2 \pm 10{,}8 \text{ noyaux du bore 10}$$

ayant réagi aux neutrons thermiques par centimètre cube et par seconde.

Les valeurs des coefficients d'étalonnage $\alpha_{\text{th}}(o)/_{\text{ém}}n_{\text{Bth}}$ des détecteurs de manganèse sont consignées dans le tableau II.

Intégration géométrique à partir des valeurs données par les détecteurs de manganèse. — Les détecteurs de manganèse ont été irradiés en 9 points répartis le long d'un rayon de la sphère R_1, les irradiations étant répétées suivant deux ou trois directions différentes faisant entre elles des angles de 120°, afin de déceler une éventuelle dissymétrie de la répartition des neutrons autour de la source. Le tableau III (colonnes 4 et 5) donne les taux de comptage $\alpha'_{\text{tot}}(o)$ et $\alpha'_{\text{épith}}(o)$, calculés à l'aide de la relation [III_1] sur la base des mesures faites au compteur G-M et corrigés pour tenir compte de la dépression provoquée par le détecteur. La durée des mesures a toujours été choisie de manière à rendre minimum la valeur relative de l'erreur statistique $\sigma_{(M'-Z')}/M' - Z'$ (48). A partir des valeurs de $\alpha'_{\text{th}}(o)$, et connaissant les coefficients d'étalonnage des détecteurs de manganèse, on a calculé le nombre $_{\text{ém}}n'_{\text{Bth}}$ de noyaux du bore 10 qui auraient réagi aux neutrons thermiques par centimètre cube et par seconde dans une émulsion nucléaire au bore irradiée aux mêmes endroits que les détecteurs ; les résultats obtenus montrent que la distribution spatiale des neutrons est symétrique autour de la source, sauf au voisinage immédiat de celle-ci ($r < 3$ cm). Le nombre $_{\text{sol}}n'_{\text{th}}$ de neutrons thermiques absorbés par centimètre cube et par seconde dans la solution de bore (colonne 9) a été calculé ensuite à l'aide de l'expression [III_2], qui est déduite de la relation [I_3] (voir page 6) :

$$[III_2] \qquad _{\text{sol}}n'_{\text{th}} = {_{\text{ém}}n'_{\text{Bth}}} \cdot \frac{_{\text{sol}}\mathcal{N}_B}{_{\text{ém}}\mathcal{N}_B} \cdot \left[1 + \frac{_{\text{sol}}\mathcal{N}_H \cdot \sigma_H c\text{th}}{_{\text{sol}}\mathcal{N}_B \cdot \sigma_B c\text{th}} + \frac{_{\text{sol}}\mathcal{N}_{Na} \cdot \sigma_{Na} c\text{th}}{_{\text{sol}}\mathcal{N}_B \cdot \sigma_B c\text{th}}\right]$$

où :

$_{\text{sol}}\mathcal{N}_B$ (*) et $_{\text{sol}}\mathcal{N}_{Na}$ = nombre d'atomes du bore et du sodium par centimètre cube de la solution ; par analyse chimique (voir p. 6), on a trouvé :

$$_{\text{sol}}\mathcal{N}_B = {_{\text{sol}}\mathcal{N}_{Na}} = 1{,}158 \pm 0{,}005 \,.\, 10^{20} \text{ atomes par centimètre cube.}$$

$_{\text{sol}}\mathcal{N}_H$ = nombre d'atomes d'hydrogène par centimètre cube de la même solution ; mesurant la densité de celle-ci ($d = 1{,}014 \pm 0{,}001$) et utilisant les données ci-dessus, on a obtenu :

$$_{\text{sol}}\mathcal{N}_H = 0{,}669 \pm 0{,}004 \,.\, 10^{23} \text{ atomes par centimètre cube.}$$

$_{\text{ém}}\mathcal{N}_B$ (*) = nombre d'atomes du bore par centimètre cube d'émulsion. Suivant les données de la Maison Ilford, la teneur en bore des émulsions C_2 est de 0,0230 ± 0,0022 g/cm³ (conditions d'humidité définies auparavant p. 17). Nous l'avons mesurée à titre de contrôle pour six des émulsions utilisées en laissant séjourner celles-ci chaque fois pendant 30 minutes dans quatre récipients successifs contenant de l'eau distillée en agitation permanente, et en dosant le borax dissous dans l'eau par de l'acide chlorhydrique de titre connu. Nous avons trouvé une concentration moyenne de bore de 0,023 ± 0,001 g/cm³, valeur qui est en bon accord avec celle indiquée par le fabricant. Le calcul donne :

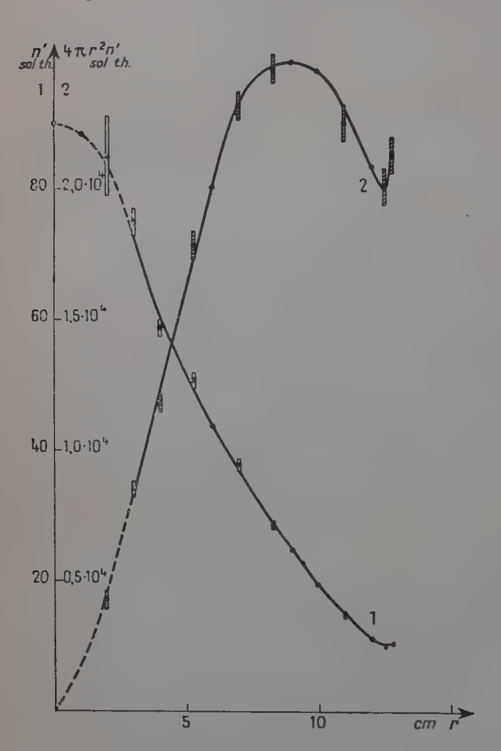


Fig. 3. — Mesure du nombre de neutrons thermiques absorbés par seconde dans la solution de bore.

$$_{\text{ém}}\mathcal{N}_B = (1,28 \pm 0,01)\ 10^{21} \text{ atomes}$$

par centimètre cube.

$\frac{\sigma_H cth}{\sigma_B cth}$ et $\frac{\sigma_{Na} cth}{\sigma_B cth}$ = rapports des sections efficaces d'absorption de l'hydrogène et du sodium à celle du bore pour les neutrons thermiques ; nous avons admis les valeurs récemment publiées :

(*) Nous avons admis que la teneur en ^{10}B du bore présent dans la solution est égale à celle du bore incorporé à l'émulsion photographique. D'après Thode et coll. (69), la teneur en ^{10}B varie au maximum de ± 1,5 p. 100 suivant l'origine géographique de l'échantillon de bore ; cette variation peut entraîner au maximum une erreur supplémentaire de ± 1,5 p. 100 sur le résultat de nos mesures. Nous n'en avons pas tenu compte dans le calcul d'erreur, étant donné que nous ne connaissons pas l'origine du bore utilisé par la maison Ilford.

$$\frac{\sigma_H \text{cth}}{\sigma_B \text{cth}} = (4{,}38 \pm 0{,}04).10^{-4}\ (33)\ (37)\ (73)\ (75),$$

$$\frac{\sigma_{Na} \text{cth}}{\sigma_B \text{cth}} = (6{,}0 \pm 0{,}7).10^{-4}\ (44)\ (63)\ (67)\ (72).$$

Les valeurs de ${}_{\text{sol}}n'_{\text{th}}$ et $4\pi r^2 . {}_{\text{sol}}n'_{\text{th}}$ ont été reportées dans un graphique rectangulaire en fonction de r (fig. 3). Les courbes obtenues ont été extrapolées à l'origine pour $r < 3$ cm en assimilant la fonction ${}_{\text{sol}}n'_{\text{th}}(r)$ à une gaussienne dont les paramètres ont été calculés sur la base des valeurs expérimentales obtenues pour $r = 3{,}00$ et $5{,}30$ cm. Cette manière de procéder peut être justifiée à partir de considérations sur le ralentissement et la diffusion des neutrons dans le modérateur (50). L'accroissement des valeurs de ${}_{\text{sol}}n'_{\text{th}}$ et $4\pi r^2{}_{\text{sol}}n'_{\text{th}}$ pour $r > 12{,}5$ cm est dû au fait que le nombre de neutrons thermiques diffusant de l'extérieur vers l'intérieur de la sphère R_1 est plus grand que celui des neutrons thermiques diffusant en sens opposé, car la section efficace macroscopique d'absorption de la solution de bore est supérieure à celle de la solution de manganèse.

La fonction $4\pi r^2 . {}_{\text{sol}}n'_{\text{th}}(r)$ a été intégrée par la méthode approchée de Simpson (76), le domaine d'intégration total ($0 < r < 13$ cm) étant divisé en un nombre pair d'intervalles égaux Δr, et la fonction étant assimilée dans chaque paire d'intervalles partiels à un polynôme du second degré. Le calcul a donné :

Nombre total de neutrons thermiques absorbés par seconde dans la solution de bore : $N_{\text{th}} = 214\,500 \pm 6\,600$ neutrons par seconde.

L'incertitude a été déterminée en combinant géométriquement les erreurs affectant les différentes grandeurs qui interviennent dans le calcul. L'erreur introduite par la méthode d'intégration, estimée en effectuant le calcul successivement pour deux séries d'intervalles partiels de grandeur et de position différentes, s'est révélée négligeable par rapport aux incertitudes de mesure.

Mesure de l'absorption des neutrons épithermiques. — ***Intégration géométrique à partir des valeurs données par les émulsions photographiques nucléaires au bore.*** — Des émulsions nucléaires Ilford C_2 au bore de 200 μ d'épaisseur (lot Z 6926), entourées de cadmium et enfermées dans un sachet de polyéthylène hermétique (épaisseur 0,1 mm), ont été irradiées en quatre points répartis le long d'un rayon de la sphère R_1, la durée de l'exposition étant choisie de manière à limiter l'irradiation gamma à une dose inférieure à 200 rœntgens. Un sous-développement prononcé a été opéré à l'aide d'une solution de glycin additionnée de 3 cm³ d'acide acétique binormal par 20 cm³ de révélateur ($p\text{H} = 6{,}81 \pm 0{,}05$). Le résultat des comptages de traces figure dans le tableau IV ; on a tenu compte de la dépression créée par l'émul-

T

Mesure de l'absorption des ne

Distance à la source en cm	Détecteur de manganèse	Position d'irradiation	Taux de comp	
			$\alpha'_{tot}(o)$ cps.sec^{-1}	$\alpha'_{épith}$(o cps.se
2,00 ± 0,05	C_1	1	2,192 ± 0,032	0,243 ±
2,00 »	C_2	2	2,138 ± 0,032	0,237 ±
2,00 »	C_2	3	1,882 ± 0,031	*0,208* ±
3,00 »	C_1	1	1,904 ± 0,031	0,189 ±
3,00 »	C_1	2	1,863 ± 0,031	0,168 ±
3,00 »	C_2	3	1,784 ± 0,031	0,161 ±
4,00 »	B_1	1	4,373 ± 0,034	0,395 ±
4,00 »	B_2	2	4,066 ± 0,033	0,368 ±
4,00 »	B_3	3	4,243 ± 0,033	*0,383* ±
5,30 »	A_1	1	5,751 ± 0,032	0,459 ±
5,30 »	A_2	2	6,004 ± 0,032	*0,479* ±
7,00 »	A_1	2	4,326 ± 0,032	0,323 ±
7,00 »	A_2	3	4,381 ± 0,032	*0,327* ±
8,30 »	A_1	1	3,211 ± 0,032	0,225 ±
8,30 »	A_2	2	3,331 ± 0,033	0,233 ±
8,30 »	A_3	3	3,109 ± 0,031	*0,217* ±
11,00 »	A_2	1	1,707 ± 0,030	0,084 ±
11,00 »	A_3	2	1,580 ± 0,030	*0,078* ±
12,50 »	A_2	2	1,197 ± 0,029	0,059 ±
12,50 »	A_3	3	1,077 ± 0,027	0.053 ±
12,80 »	A_1	1	1,132 ± 0,029	0,053 ±
12,80 »	A_2	2	1,157 ± 0,029	*0,054* ±
12,80 »	A_3	3	1,143 ± 0,029	*0,053* ±

(*) Les valeurs en italique ont été calculées en admettant que $\alpha'_{épith}(o)$ est

sion photographique. L' « effet zéro » dû aux traces parasites correspondant soit aux réactions du bore 10 avec les neutrons du rayonnement cosmique soit à d'autres phénomènes (protons de recul, réaction *n*, *p* de l'azote 14) a été déterminé à l'aide de deux émulsions au bore du même lot que les précédentes, dont le borax incorporé a été préalable-

iques dans la solution de bore.

ibre h(o) sec^{-1}	Nombre de noyaux de ^{10}B ayant réagi par cm^3 et par seconde dans l'émulsion $_{ém}n'_{B\,th}$	 Valeur moyenne	Nombre de neutrons thermiques absorbés par cm^3 et par seconde dans la solution de bore $_{sol}n'_{th}$	$4\pi r^2{}_{sol}n'_{th}$
± 0,044	748,9 ± 28,4			
± 0,043	793,6 ± 30,0	747 ± 50	85 ± 6	4 248 ± 334
± 0,041	698,9 ± 27,2			
± 0,042	659,0 ± 26,4			
± 0,042	651,3 ± 26,1	663 ± 15,5	75,0 ± 2,1	8 482 ± 310
± 0,041	677,6 ± 27,2			
± 0,045	522,8 ± 15,1			
± 0,045	516,8 ± 15,0	518 ± 8,7	58,7 ± 1,3	11 806 ± 330
± 0,045	515,3 ± 14,9			
± 0,044	442,5 ± 12,7	446 ± 8,4	50,5 ± 1,2	17 810 ± 504
± 0,044	459,9 ± 12,9			
± 0,044	334,7 ± 9,4	332,4 ± 5,9	37,7 ± 0,9	23 188 ± 604
± 0,044	330,1 ± 9,3			
± 0,043	249,7 ± 7,2			
± 0,043	252,3 ± 7,1	249,9 ± 4,1	28,3 ± 0,6	24 508 ± 582
± 0,043	247,6 ± 7,2			
± 0,045	132,2 ± 5,0	130,4 ± 3,5	14,8 ± 0,5	22 458 ± 708
± 0,045	128,6 ± 5,0			
± 0,044	92,7 ± 4,2	90,2 ± 2,9	10,2 ± 0,3	20 067 ± 680
± 0,042	87,7 ± 4,0			
± 0,045	90,2 ± 4,5			
± 0,045	89,8 ± 4,3	90,1 ± 2,6	10,3 ± 0,3	21 247 ± 678
± 0,045	93,3 ± 5,6			

1 à $\alpha'_{tot}(o)$.

ment éliminé par dissolution ; celles-ci ont été ensuite irradiées l'une 30 minutes l'autre 6 heures respectivement à 3 et à 11 cm de la source, puis sous-développées dans les conditions indiquées ci-dessus. On a pu constater en explorant 25 domaines de 100 champs dans chaque émulsion (tableau IV, les deux dernières valeurs de la colonne 3) que les den-

sités moyennes de traces parasites diffèrent peu d'une émulsion à l'autre, ce qui nous a permis de calculer un « effet zéro » moyen valable pour l'ensemble des mesures effectuées auparavant.

Le nombre ${}_{sol}n'_{épith}$ (tableau IV, colonne 5) de neutrons épithermiques

TABLEAU IV

Mesure de l'absorption des neutrons épithermiques dans la solution de bore.

	Distance à la source en cm	Durée de l'irradiation en heures	Nombre de traces comptées par champ = n_{mes}	Nombre de noyaux de ^{10}B ayant réagi par cm³ et par sec dans l'émulsion ${}_{ém}n'_{Bépith}$	Nombre de neutrons épitherm. absorbés par cm³ et par sec dans la solution de bore ${}_{sol}n'_{épith}$	$4\pi r^2 . {}_{sol}n'_{épith}$
Emulsions au bore	3,00 ± 0,05	0,5	0,112 ± 0,011	59,7 ± 6,2	6,8 ± 0,8	754 ± 90
	5,50 »	2	0,195 ± 0,014	26,5 ± 2,2	3,0 ± 0,3	1 140 ± 102
	8,50 »	2,5	0,094 ± 0,009	9,9 ± 1,0	1,1 ± 0,1	1 017 ± 122
	11,00 »	6	0,078 ± 0,008	3,1 ± 0,4	0,35 ± 0,05	539 ± 75
Emulsions sans bore	3,00 »	0,5	0,004 (5) ± 0,001			
	11,00 »	6	0,003 (0) ± 0,001			

absorbés par centimètre cube et par seconde dans la solution de bore a été calculé par la relation [III$_2$], utilisant en première approximation les mêmes rapports de sections efficaces que précédemment pour les neutrons thermiques. Sur la base des valeurs publiées des sections efficaces de capture du bore, de l'hydrogène et du sodium pour les neutrons rapides, on peut montrer que l'erreur ainsi commise n'excède pas 2 p. 100 de $N_{épith}$. La courbe 1 de la figure 4 a été extrapolée à l'origine en traçant la gaussienne ajustée sur les valeurs déterminées expérimentalement pour $r = 3$ et 5,50 cm. La fonction $4\pi r^2_{sol} n'_{épith}(r)$, intégrée de 0 à 13 cm par la règle de Simpson en utilisant des intervalles : $\Delta r = 1$ cm, a conduit au résultat suivant :

Nombre total de neutrons épithermiques absorbés par seconde dans la solution du bore : $N_{\text{épith}} = 8\,900 \pm 700$ neutrons par seconde.

L'incertitude admise résulte de la combinaison géométrique de toutes les causes d'erreur envisagées.

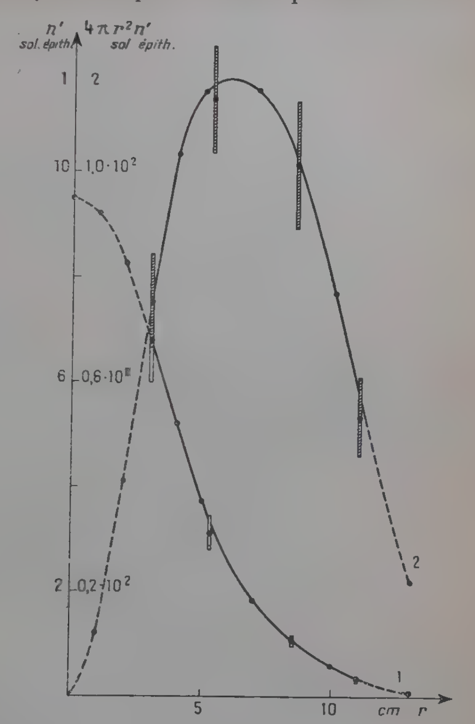


Fig. 4. — Mesure du nombre de neutrons épithermiques absorbés par seconde dans la solution de bore.

CHAPITRE IV

Mesure par intégration physique. Calcul des corrections.

Mesure de la fraction des neutrons absorbés dans la solution de manganèse. — Ainsi que nous l'avons établi au chapitre II, la fraction des neutrons absorbés dans la solution de manganèse est déterminée à partir de la mesure, à l'aide de deux compteurs G.-M. immergés dans des conditions géométriques définies, des activités moyennes à saturation provoquées dans la solution de manganèse, l'irradiation à la source étant effectuée successivement *en* l'absence ($a_1(o)$), puis en présence ($a_2(o)$) de la sphère remplie par la solution de bore. Le rapport des acti-

vités moyennes du radiomanganèse est égal au rapport $a_2(o)/a_1(o)$ des taux de comptages à l'équilibre calculés par la relation [III_1). Le temps

TABLEAU V

Taux de comptage à l'équilibre calculés à partir des mesures faites aux compteurs G.-M. immergés dans la solution de manganèse.

Source étalon	Modérateur	Epoque des mesures	Taux de comptage à l'équilibre $a(o)$ cps. sec^{-1}
Lausanne I 49,86 mC.	Solution de manganèse.	23-3-1954	$a_1(o) =$ 26,62 ± 0,25
» »	» »	27-3-1954	26,65 ± 0,32
» »	» »	29-3-1954	26,50 ± 0,25
» »	Solution de manganèse	16-3-1954	$a_2(o) =$ 9,83 ± 0,12
» »	+ sphère R_1 remplie	19-3-1954	9,81 ± 0,12
» »	par la solution de bore.	21-3-1954	9,75 ± 0,12
» »	Solution de manganèse + sphère R_1 remplie par la solution de manganèse.	24-3-1954	$a_3(o) =$ 26,43 ± 0,24
Bâle 101,97 mC.	Solution de manganèse.	20-2-1954	$a_1'(o) =$ 109,20 ± 0,85
Lausanne II 47,29 mC.	Solution de manganèse.	2-6-1954	$a_1''(o)$ 51,63 ± 0,48
» »	» »	5-6-1954	51,81 ± 0,48

mort τ' du dispositif de comptage a été déterminé par une méthode connue (méthode des deux sources (22)), il est de 330 ± 30 μ sec. On a tenu compte de l'influence du taux de comptage sur la courbe caractéristique des compteurs, étant donné la nature de la coque (20). La pente du palier de la courbe caractéristique étant de 1,6 p. 100 pour 100 V entre 1 020 V et 1 240 V (tension de travail 1 150 V), les erreurs pouvant résulter des fluctuations de la haute tension n'excèdent pas 1,5 p. 1 000. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau V ; les incertitudes ont été calculées en considérant les diverses causes d'erreurs : fluctuation d'origine statistique, pente du palier, erreurs sur la durée des mesures et sur la valeur admise pour le titre de la solution de manganèse, etc. Le rapport moyen des taux de comptage à l'équilibre est de :

$$\frac{a_2(o)}{a_1(o)} = 0,369 \pm 0,004.$$

Mesure de la fraction des neutrons absorbés dans les parois de la sphère R_1 et les supports des détecteurs. — Dans ce qui précède, nous avons mesuré l'activité de la solution de manganèse à l'aide de compteurs G.-M. dans des conditions géométriques définies, une première fois lorsque la cuve R_2 ne contenait que la solution de manganèse et une seconde fois lorsque la source était placée à l'intérieur de la sphère R_1 contenant la solution de bore. Le taux de comptage donné dans ce dernier cas par les compteurs est donc légèrement trop faible, les neutrons pouvant être absorbés par les parois de la sphère R_1 ainsi que par les supports des détecteurs. On peut calculer la correction à faire de la manière suivante : soit $a_3(o)$ (voir tableau V) le taux de comptage à l'équilibre calculé à partir des mesures faites aux compteurs G.-M. dans la solution de manganèse en présence de la sphère R_1 également remplie par cette même solution. Cette grandeur peut servir à déterminer la fraction des neutrons absorbés par les parois de la sphère et les supports des détecteurs, en appliquant la relation [II_2] non seulement lorsque la sphère contient la solution de bore (voir chap. II), mais également lorsqu'elle est remplie par la solution de manganèse. On en déduit que :

$$\frac{N_{supp}}{N_{supp} + N_B} = \frac{1 - \dfrac{a_3(o)}{a_2(o)}}{1 - \dfrac{a_2(o)}{a_1(o)}} = 0{,}009 \pm 0{,}001$$

où :

$N_B = N_{th} + N_{épith}$ = nombre total de neutrons absorbés dans la solution de bore.

N_{supp} = nombre de neutrons absorbés dans les parois de la sphère R_1 et les supports des détecteurs.

Mesure de la fraction des neutrons s'échappant à l'extérieur de la solution de manganèse. — ***En présence de la solution de bore : p_2.*** — En première approximation, nous avons assimilé p_2 à la fraction des neutrons s'échappant de deux sphères concentriques, la plus petite (13 cm de rayon) contenant la solution de bore, la plus grande (36,6 cm de rayon) contenant la solution de manganèse utilisée précédemment dans la seconde série d'opérations (voir p. 817).

Des détecteurs de manganèse, fixés à l'extrémité d'un support coulissant devant la règle divisée L (fig. 1), ont été irradiés en divers points de la solution de manganèse et dans l'eau de la cuve R_3. Le nombre ${}_{sol}n'_2(r)$ (voir partie supérieure du tableau VI) de neutrons absorbés par centimètre cube et par seconde a été calculé à partir de la mesure des activités à saturation obtenues au compteur G.-M. à fenêtre mince, connaissant le coefficient d'étalonnage des détecteurs, la teneur en bore

de l'émulsion nucléaire, la concentration de la solution de manganèse,
utilisant le rapport des sections efficaces d'absorption de l'hydrogène (4,3
$\pm$ 0,04 . 10^{-4} (33) (37) (73) (75)), du manganèse (1,66 $\pm$ 0,04 . 10^{-2} (67

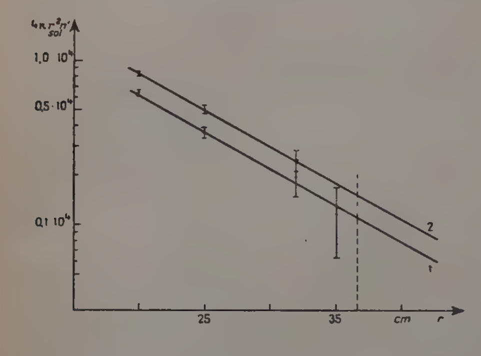


Fig. 5. — Nombre de neu-
trons absorbés par second
sur la sphère de rayon r e
fonction de la distance à
source, pour $r > 20$ cm.
1 : en présence de la solutio
de bore;
2 : en l'absence de la solutio
de bore.

TABLEAU VI

Mesure de la fraction des neutrons s'échappant de la solution de manganèse.

	Distance à la source en cm	Détecteur de manganèse	Taux de comptage à l'équilibre $\alpha'(o)$ cps.sec^{-1}	Nombre de neutrons absorbés par cm³ et par seconde $_{sol}n'(r)$	$4\pi r^2{}_{sol}n'(r)$
a) Source dans la sphère R_1 remplie par la solution de bore.	16,0 $\pm$ 0,2	A_2	1,520 $\pm$ 0,03	3,55 $\pm$ 0,12	11 390 $\pm$ 40
	20,0 $\pm$ 0,2	A_3	0,568 $\pm$ 0,027	1,25 $\pm$ 0,07	6 290 $\pm$ 38
	25,0 $\pm$ 0,2	A_3	0,202 $\pm$ 0,014	0,47 $\pm$ 0.04	3 700 $\pm$ 30
	29,0 $\pm$ 0,2	A_3	0,091 $\pm$ 0,012	0,22 $\pm$ 0,03	2 360 $\pm$ 33
	32,0 $\pm$ 0,2	A_2	0,081 $\pm$ 0,017	0,15 $\pm$ 0,03	1 950 $\pm$ 43
	35,0 $\pm$ 0,2	A_3	0,039 $\pm$ 0,013	0,08 $\pm$ 0,30	1 150 $\pm$ 46
b) Source dans la solution de manganèse.	20,0 $\pm$ 0,2	A_2	0,708 $\pm$ 0,036	1,68 $\pm$ 0,10	8 440 $\pm$ 51
	25,0 $\pm$ 0,2	A_3	0,261 $\pm$ 0,016	0,64 $\pm$ 0,04	5 020 $\pm$ 32
	32,0 $\pm$ 0,2	A_2	0,708 $\pm$ 0,011	0,19 $\pm$ 0,02	2 440 $\pm$ 29

et du soufre (7 $\pm$ 1 . 10^{-4} (67)) à celle du bore. La figure 5 (courbe
montre que pour $r > 20$ cm les valeurs de $4\pi r^2{}_{sol}n'_2(r)$, reportées da

un graphique rectangulaire en coordonnées semilogarithmiques en fonction de r, s'alignent le long d'une droite de pente 0,046. Par extrapolation de la courbe jusqu'à 70,0 cm, on est conduit au résultat suivant :

$$p_2 = \frac{\int_{36,6}^{70,0} {}_{sol}n'_2(r)r^2dr}{\int_0^{70,0} {}_{sol}n'_2(r)r^2dr} = 0{,}022 \pm 0{,}004.$$

En l'absence de la solution de bore : p_1. — Nous avons assimilé p_1 à la fraction des neutrons s'échappant d'une sphère (36,6 cm de rayon) remplie par la solution de manganèse utilisée dans la première série d'opérations (p. 817) (voir partie inférieure du tableau VI).

La figure 5 (courbe 2) montre que pour $r > 20$ cm la décroissance des valeurs de log $4\pi r^2_{sol}n'_1(r)$ est aussi linéaire en fonction de r, la pente de la courbe 2 étant égale à celle de la courbe 1. On peut donc écrire :

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{{}_{sol}n'_1(36{,}6)}{{}_{sol}n'\,(36{,}6)}$$

où : ${}_{sol}n'_1(36{,}6)$ et ${}_{sol}n'_2(36{,}6)$ = nombre de neutrons absorbés par centimètre cube du modérateur et par seconde à 36,6 cm de la source, respectivement pour les deux conditions d'irradiation ci-dessus.

Connaissant p_2, déterminant ${}_{sol}n'_1(36{,}6)$ et ${}_{sol}n'_2(36{,}6)$ à partir des courbes de la figure 5, on obtient :

$$p_1 = 0{,}028 \pm 0{,}005.$$

CHAPITRE V

Calcul du flux de neutrons émis par diverses sources.

Calcul du nombre de neutrons émis par unité de temps par la source Ra α Be de 49,86 mC. (Lausanne I). — Partant de la relation [II_2] (p. 818) et utilisant les données des chapitres III et IV, on peut écrire :

$$[V_1] \qquad \frac{(1 - p_1)S}{(1 - p_2)S - N} = \frac{a_1(0)}{a_2(0)}$$

avec : $N = N_B + N_{supp}$ = nombre total de neutrons absorbés dans la solution de bore, dans les parois de la sphère R_1 et les supports des détecteurs.

D'où :

$$[V_2] \qquad S = \frac{N}{(1-p_2)-(1-p_1)\dfrac{a_2(o)}{a_1(o)}}.$$

Une correction de + 0,7 p. 100 (donnée du fabricant) doit êtr apportée à la valeur de S ainsi calculée, pour tenir compte de l'autc absorption des neutrons par le matériel constituant la source. La rela tion $[I_1]$ (voir p. 811) permet ensuite de calculer le flux $S(o)$ émis initia lement ; celui-ci s'est accru de 3,15 p. 100 entre l'époque où la source été préparée et celle où elle a été mesurée. Le calcul donne finalement

Flux de neutrons émis initialement (août 1947) :

$$S(o) = (3{,}55 \pm 0{,}16).10^5 \text{ neutrons par seconde.}$$

Rendement initial :

$$R(o) = (0{,}71 \pm 0{,}03).10^7 \text{ neutrons par seconde par Curie.}$$

L'incertitude admise a été déterminée en combinant géométrique ment les erreurs intervenant sur les différents termes de l'expres sion $[V_2]$.

Mesure du flux de neutrons émis par d'autres sources. — Les émis sions neutroniques de deux sources Ra α Be, de préparation récente, or été mesurées relativement à celle de l'étalon précédent, en plaçant suc cessivement ces diverses sources au centre du modérateur constitué pa la solution de manganèse, et en comparant les taux de comptage l'équilibre $a_1(o)$, $a'_1(o)$, $a''_1(o)$ (voir tableau V) donnés dans les comp teurs G.-M. immergés dans des conditions géométriques identique Toutes corrections étant faites, les résultats obtenus sont les suivants

***Source étalon* Ra α Be *de 101,97 mC (mars 1953)* (*) :**

Flux de neutrons émis initialement :

$$S'(o) = (1{,}493 \pm 0{,}074).10^6 \text{ neutrons par seconde.}$$

Rendement initial :

$$R'(o) = (1{,}47 \pm 0{,}07).10^7 \text{ neutrons par seconde par Curie.}$$

Source étalon* Ra α Be *de 47,29 mC (Lausanne II, mars 1954) :

Flux de neutrons émis initialement :

$$S''(o) = (0{,}716 \pm 0{,}035).10^6 \text{ neutrons par seconde.}$$

(*) Cette source appartient au Laboratoire de physique de l'Universi de Bâle.

Rendement initial :

$$R''(o) = (1{,}51 \pm 0{,}07).10^7 \text{ neutrons par seconde par Curie.}$$

Les incertitudes ont été calculées comme précédemment en combinant géométriquement toutes les causes d'erreurs envisagées.

CHAPITRE VI

Comparaison de nos résultats avec ceux publiés.

Influence du mode de préparation d'un source RaαBe sur son rendement. — Cette influence apparaît en comparant les valeurs absolues déterminées pour différentes sources par un même expérimentateur utilisant une même méthode de mesure. Walker (73) a mesuré 10 sources Ra α Be dont le contenu de radium est compris entre 1 et 1 000 mC et a trouvé des rendements variant de $0{,}83.10^7$ à $1{,}11.10^7$ neutrons par seconde par Curie. Bracci et coll. (11) indiquent pour deux sources Ra α Be de 501,87 et 96,45 mC des rendements de $0{,}60.10^7$ et $0{,}68.10^7$ neutrons par seconde par Curie. Nos mesures, qui ont porté sur des sources étalons Ra α Be de même provenance (Union Minière belge) mais préparées à des époques différentes (1947 à 1954), ont mis en évidence des différences plus grandes encore, les valeurs absolues que nous avons déterminées étant comprises entre $0{,}71.10^7$ et $1{,}51\ 10^7$ neutrons par seconde par Curie. Le rendement des sources Ra α Be varie donc fortement suivant le mode de préparation de celles-ci ; comme nous l'avons déjà indiqué (voir p. 810), ces variations expliquent en partie les écarts considérables qui apparaissent entre les valeurs absolues publiées. Les résultats obtenus depuis un an ou deux correspondent cependant à une amélioration du rendement et de la reproductibilité, les rendements mesurés fluctuant entre 1,4 et $1{,}6.10^7$ neutrons par seconde par Curie.

Comparaison des valeurs absolues mesurée pour une même source par différentes méthodes. — Le tableau VII donne les valeurs absolues mesurées pour une même source dans divers Laboratoires, celles-ci étant rapportées à la valeur déterminée au Laboratoire de l'Union minière du Haut-Katanga : $R_{Bruxelles}(o) = (1{,}53 \pm 0{,}03).10^7$ neutrons par seconde par Curie. Les chiffres de la colonne 4 sont empruntés à De Troyer et Tavernier (16), ceux de la colonne 5 à Hughes (43), les valeurs de cet auteur ayant été recalculées en prenant la valeur de

TABLEAU VII

Comparaison des valeurs absolues mesurées dans divers laboratoires rapportées à la valeur de Bruxelles.

$R_{Bruxelles}(o) = (1,55 \pm 0,03) . 10^7$ neutrons par seconde de Curie.

Laboratoire	Méthode de mesure absolue utilisée	Curie de radium	Valeur relative	
			Suivant Troyer et Tavernier	Suivant Hughes
Bâle (1949) (3)	Intégration physique dans solution de manganèse ; activité du radiomanganèse mesurée en valeur absolue dans compteur G.-M. 4π.	0,0965	0,73 (2) $\pm$ 0,06	0,67 $\pm$ 0,06
Argonne (1947) (65)	Intégration physique dans solution mixte contenant du bore et du manganèse ; dosage de l'hélium ; activités relatives du radiomanganèse mesurées par compteur G.-M. immergé.	0,504	1,02 (8) $\pm$ 0,08	1,05 $\pm$ 0,08
Milan (1950) (11)	Intégration géométrique dans l'eau ; détecteurs d'or étalonnés par rapport à une chambre d'ionisation contenant du Li.	0,2935	0,88 (1) $\pm$ 0,04	0,95 $\pm$ 0,05
C. E. A. Paris (1952) (14)	Intégration géométrique dans l'eau ; mesure absolue de l'activité de détecteurs de manganèse par compteur G.-M. 4π.	0,621	0,95 (5) $\pm$ 0,03	0,98 $\pm$ 0,05

Stockholm (1953) (46)	Intégration géométrique dans l'eau, mesure absolue de l'activité de détecteurs d'or par méthode des coïncidences. Intégration géométrique dans H_3BO_3, chambre d'ionisation à BF_3.	0,250	0,98 (3) ± 0,04	1,00 ± 0,04
Bruxelles (1954) (16)	Intégration géométrique dans l'eau ; mesure absolue de l'activité de détecteurs d'or par méthode des coïncidences.	0,5024	1,00 ± 0,02	1,00 ± 0,02
National Bureau of Standard (1954) (43)	Intégration géométrique dans l'eau, chambre d'ionisation à BF_3.	?	?	1,00 ± 0,03
Los Alamos (1944) (73)	Intégration géométrique dans solution de bore ; détecteurs de manganèse et d'indium étalonnés par rapport à un compteur BF_3.	0,500	1,00 (7) ± 0,08	1,00 ± 0,07
Harwell (1951) (47)	Réacteur nucléaire fonctionnant à puissance constante ; mesure absolue de l'activité d'un absorbeur de sodium par méthode des coïncidences.	1,290	1,012 ± 0,045	1,03 ± 0,05
Lausanne (1955)	Intégration géométrique dans solution de bore ; émulsions photographiques nucléaires au bore et détecteurs de manganèse étalonnés par rapport à celles-ci. Intégration physique dans solution de manganèse ; activités relatives du radiomanganèse mesurées par compteur G.-M. immergé.	0,04729	0,98 (6) ± 0,07	

Bruxelles comme unité. Les écarts que l'on observe entre certaines valeurs relatives à une même méthode proviennent du fait soit qu'il y a eu plusieurs publications, soit que les données ont été communiquées à titre personnel.

Il apparaît que les valeurs mesurées par intégration physique présentent entre elles un écart d'environ 30 p. 100, alors que celles mesurées par intégration géométrique sont en accord à 5 p. 100 près, à l'exception de la valeur de Milan qui paraît un peu inférieure aux autres. On ne peut encore rien dire sur la fluctuation des valeurs au sein des autres méthodes en usage.

Les valeurs mesurées par intégration géométrique sont en accord avec celle déterminée à l'aide du réacteur nucléaire de Harwell ; par contre, si l'accord est également satisfaisant avec l'une des valeurs (Argonne) obtenue par intégration physique, elle est en désaccord avec la seconde (Bâle).

Nous pouvons maintenant situer le résultat nouveau obtenu par la méthode utilisant l'intégration géométrique et physique. La source Lausanne II (voir chap. V) a été mesurée séparément à Bruxelles et à Lausanne, le rapport des rendements mesurés est de :

$$\frac{R''^{(o)}_{\text{Lausanne}}}{R''^{(o)}_{\text{Bruxelles}}} = \frac{(1{,}51 \pm 0{,}07).10^7}{(1{,}53 \pm 0{,}05).10^7} = 0{,}98\ (6) \pm 0{,}07.$$

Ce résultat est confirmé par celui de la comparaison que nous avons effectuée avec Bâle ; en effet, l'étalon de ce Laboratoire a été mesuré séparément à Bâle et à Lausanne, le rapport des rendements trouvés est de : $R'_L(o)/R'_B(o) = 1{,}3\ (3) \pm 0{,}1$; si l'on multiplie ce chiffre par la valeur relative de Bâle par rapport à Bruxelles ($0{,}73 \pm 0{,}06$, tableau VII) on obtient $0{,}98 \pm 0{,}12$ comme valeur de Lausanne rapportée à celle de Bruxelles.

Remarquons que l'intensité de notre source étalon était relativement faible (50 mC) et que l'erreur n'aurait pas excédé 3 p. 100 si l'on avait disposé d'une source Ra α Be de 500 mC.

Conclusions relatives aux comparaisons. — Les sources étalons Ra α Be récentes étant mieux reproductibles et plus stables que celles préparées il y a quelques années, leur rendement peut être actuellement mesuré en valeur absolue dans d'excellentes conditions.

La valeur absolue mesurée par la méthode utilisant l'intégration géométrique et physique est en accord à 4 p. 100 près avec celles déterminées par la méthode basée exclusivement sur l'intégration géométrique, ainsi qu'avec celle obtenue par la méthode utilisant un réacteur nucléaire ; par contre l'accord n'est pas entièrement satisfaisant avec l

méthode procédant par intégration physique. Aucune valeur obtenue par la méthode utilisant les particules chargées associées aux neutrons n'a encore été publiée.

CONCLUSIONS

La méthode que nous avons mise au point fait appel à l'intégration géométrique dans la zone où le flux de neutrons est intense et à l'intégration physique dans la région plus éloignée de la source où la densité neutronique est faible.

Dans le premier cas, nous avons utilisé des émulsions photographiques nucléaires au bore pour effectuer la mesure absolue du nombre N de neutrons absorbés par une solution de bore. L'usage des plaques photographiques permet de travailler avec une meilleure discrimination et dans des conditions géométriques plus favorables que lorsqu'on se sert pour cette mesure d'une chambre d'ionisation ou d'un compteur à BF^3. La présence d'un rayonnement gamma diffusé provenant de la source ainsi que des gammas de capture provoque un noircissement rapide des plaques si le développement de celles-ci est effectué dans les conditions habituelles. Nous avons dénombré sans ambiguïté les traces correspondant aux particules lourdes ionisantes (alphas, lithons) dans des émulsions qui étaient irradiées par un rayonnement gamma dont l'intensité peut atteindre 200 rœntgens, grâce à une méthode de développement sélectif que nous avons établie en combinant l'emploi d'un révélateur superficiel au glycin et un sous-développement des images latentes. Le comptage des traces produites par l'action des neutrons sur le bore 10 a été effectué en utilisant un critère inusité qui permet un dénombrement plus rapide conduisant à des résultats plus précis que ceux qui sont faits à l'aide des critères habituellement en usage. Nous avons donné la relation mathématique qui permet de calculer le nombre de noyaux de bore ayant réagi dans un volume d'émulsion donné à partir du recensement des traces photographiques correspondantes. La dépression du flux neutronique produite par l'émulsion photographique nucléaire utilisée a été mesurée.

Dans la région éloignée de la source, il n'est plus nécessaire dans notre cas de faire des mesures absolues ; il suffit de connaître les activités relatives mesurées dans une solution de manganèse par un même compteur dans des conditions géométriques identiques. Cette mesure était effectuée une première fois lorsque la source est entourée d'une sphère contenant la solution de bore ($a_2(o)$), et une seconde fois lorsque la source est directement immergée dans la solution de manganèse ($a_1(o)$). Le rapport des activités est donné par le rapport $a_2(o)/a_1(o)$ des taux de comptage déterminés à l'équilibre.

Nous avons choisi les conditions expérimentales pour lesquelles le nombre de neutrons S émis par unité de temps par la source pouvait être calculé par la relation :

$$S = \frac{N}{1 - \frac{a_2(o)}{a_1(o)}}$$

En procédant de cette manière, nous avons évité les inconvénients inhérents aux méthodes exclusivement basées sur l'intégration géométrique ou sur l'intégration physique. Les corrections liées à la méthode ou aux conditions expérimentales sont faibles.

Utilisant une source étalon Ra α Be, contenant 49,86 mC de radium, préparée en août 1947, nous avons effectué les diverses corrections pour tenir compte d'une faible perte par diffusion des neutrons à l'extérieur du modérateur (2,2 p. 100), de l'absorption des neutrons par les parties métalliques du dispositif de mesure (0,9 p. 100) et par le matériel constituant la source (0,7 p. 100), de l'accroissement du flux de neutrons dû à l'établissement de l'équilibre radioactif (3,15 p. 100). Dans ces conditions, le rendement de la source à l'époque où elle a été constituée (l'équilibre du dépôt actif à courte période étant atteint) a été trouvé de : $R(o) = (0{,}71 \pm 0{,}03).10^7$ neutrons par seconde par Curie. L'incertitude a été calculée en combinant géométriquement toutes les causes d'erreurs envisagées. L'émission neutronique d'un étalon du même type, contenant 47,29 mC de radium, de préparation récente (mars 1954), a été mesurée par comparaison à celle de l'étalon ci-dessus. Le rendement initial : $R''(o) = (1{,}51 \pm 0{,}07).10^7$ neutrons par seconde par Curie met en évidence une amélioration considérable des techniques de préparation. Cette valeur s'accorde à 1,5 p. 100 près avec celle déterminée dans les Laboratoires de l'Union minière du Haut-Katanga.

D'une façon générale, il ressort des travaux publiés depuis un an que les rendements des sources étalons mesurées dans divers Laboratoires se groupent actuellement autour de la valeur $(1{,}5 \pm 0{,}1)\ 10^7$ neutrons par seconde par Curie. Les progrès réalisés dans les techniques de préparation des sources ont donc élevé considérablement le rendement et permettent de constituer des sources bien reproductibles. Par ailleurs, les diverses méthodes de mesures absolues aboutissent en ce moment à des résultats convergents.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) R. K. Adair. — *Rev. Mod. Phys.*, 1950, **22**, 249.
(2) H. M. Agnew, H. L. Anderson, G. Miller, I. H. Roberts, M. D. Whitaker et E. O. Wollan. — *MDDC*, 1942, **878**.
(3) F. Alder et P. Huber. — *HPA*, 1949, **22**, 368.

(4) E. Amaldi et E. Fermi. — *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 899.
(5) E. Amaldi, L. R. Hafstad et M. A. Tuve. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 896.
(6) H. L. Anderson et B. T. Feld. — *Rev. Sc. Inst.*, 1947, **18**, 186.
(7) H. H. Barschall, L. Rosen et R. F. Taschek. — *Rev. Mod. Phys.*, 1952, **24**, 1.
(8) S. Gl. Bauer, H. F. Freundlich, L. Kowarski, A. N. May et H. Seligman. — *BDDA*, 1943, **21**.
(9) H. A. Bethe. — *Rev. Mod. Phys.*, 1937, **9**, 121.
(10) W. Bothe. — *Zeit. Phys.*, 1943, **120**, 437.
(11) A. Bracci, M. Facchini et E. Germagnoli. — *Nuovo Cimento*, 1950, **7**, 881.
(12) E. Bretscher, G. B. Cook, G. R. Martin et D. H. Wilkinson. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1949, Série A, **196**, 436.
(13) E. Bretscher. — *HPA*, 1950, **3**, suppl. 3, 51.
(14) R. Cohen. — *Ann. Phys*, Paris, 1952, **7**, 185.
(15) L. F. Curtiss et A. Carson. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1412.
(16) De Troyer et G. C. Tavernier. — *Bull. Acad. Roy. Belgique*, 1954, **40**, 150.
(17) A. De Troyer et G. C. Tavernier. — *Bull. Acad. Roy. Belgique*, 1953, **39**, 880.
(18) C. C. Dilworth, G. P. S. Occhialini et R. N. Payne. — *Nature*, 1948, **162**, 102.
(19) H. Farraggi. — *Ann. Phys.*, 1951, **6**, 325.
(20) R. Favre et Ch. Haenny. — *HPA*, 1953, **26**, 53.
(21) B. T. Feld. — *Experimental Nuclear Physics*, 1953, vol. **2**, 361, E. Segrè, Editor, J. Wiley et sons, Inc. New York.
(22) G. Friedlander et J. W. Kennedy. — *Introduction to Radiochemistry*, New York, John Wiley et sons, 1949, 206.
(23) O. R. Frisch. — *BDDA*, 1943, **111**.
(24) M. Gailloud et Ch. Haenny. — *Mém. Soc. vaud. Sc. nat.*, 1952, **10**, 271.
(25) M. Gailloud et Ch. Haenny. — *Sc. et Ind. phot.*, 1952, **23**, 221.
(26) M. Gailloud, Ch. Haenny et R. Weill. — *HPA*, 1954, **27**, 437.
(27) M. Gailloud, Ch. Haenny et R. Weill. — *HPA*, 1954, **27**, 337.
(28) G. S. Gamerstfelder et M. Goldhaber. — *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 368.
(29) H. H. Goldsmith, H. W. Ibser et B. T. Feld. — *Rev. Mod. Phys.*, 1947, **19**, 259.
(30) M. Goldhaber et A. A. Yalow. — *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 47.
(31) A. Green, D. J. Littler, E. E. Lockett, V. G. Small et A. H. Spurway. — *J. of Nucl. En.*, 1954, vol. **1**, nº 2, 144.
(32) Ch. Haenny et M. Haïssinsky. — *J. Chim. Phys.*, 1939, **36**, 218.
(33) B. Hamermesch, G. R. Ringo et S. Wexler. — *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 603.
(34) S. P. Harris, C. O. Muehlhause et G. E. Thomas. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 11.
(35) S. P. Harris, C. T. Hibdon et C. O. Muehlhause. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 1014.
(36) S. P. Harris, C. O. Muehlhause, S. Rasmussen, H. P. Schroeder et G. E. Thomas. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 342.
(37) S. P. Harris, C. O. Muehlhause, D. Rose, H. P. Schroeder, G. E. Thomas et S. Wexler. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 125.

(38) C. T. Hibdon. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 747.
(39) C. T. Hibdon et C. O. Muehlhause. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 100.
(40) F. G. Houtermans et M. Teucher. — *Zeit. Phys.*, 1951, **129**, 365.
(41) D. J. Hughes. — *Nucleonics*, 1950, **6**, 50.
(42) D. J. Hughes. — *Pile Neutrons Research*, Addisson-Wesley. Pub. Comp. Inc. Cambridge. Mass, 1953, 72.
(43) D. J. Hughes. — *Nucleonics*, 1954, vol. **12**, n° 12, 26.
(44) Ltd. Ilford. — *Catalogue E.N.R./E./J.*, 1954.
(45) J. W. Kunstalder — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 484.
(46) K. Larsson. — *Arkiv Fysik*, 1953, **7**, 323.
(47) D. Littler. — *Proc. Phys. Soc. London*, 1951, **64** A, 638.
(48) R. Loevinger et M. Berman. — *Nucleonics*, 1951, vol. **9**, 26.
(49) J. H. Manley, F. B. Berger et F. N. Gillette. — *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 254 et 405.
(50) R. E. Marshak. — *Rev. Mod. Phys.*, 1947, **19**, 185.
(51) P. Martin, G. R. Bishop et H. Halban. — Communication privée, 1954.
(52) E. Melkonian. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1744 et 1750.
(53) H. Moissan. — *Bull. Soc. chim.*, Paris, 1894, **11**, 955.
(54) R. D. O'Niel et G. Scharff-Goldaber. — *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 368.
(55) F. A. Paneth, E. Gluckauf et H. Loleit. — *Proc. Roy. Roc. London*, 1936, **157** A, 412.
(56) C. T. Peterson, H. H. Barschall et C. K. Bockelman. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 593.
(57) L. J. Rainwater, W. W. Havens, C. S. Wu et J. R. Dunning. — *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 65.
(58) L. J. Rainwater, W. W. Havens, J. R. Dunning et C. S. Wu. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 733.
(59) O. Rochat. — *Mém. Soc. Vaud. Sc. nat.*, 1949, **9**, 195.
(60) I. Rotblat. — *BDDA*, 1943, **10**.
(61) B. Russel, D. Sachs, A. Wattenberg et R. Fields. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 545.
(62) W. W. Scott. — *Stand Meth. of Chem. Anal.* The Technical Press ltd. London, 1939, vol. **1**, 559.
(63) F. R. Scott, D. B. Thomson et W. Wright. — *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 582.
(64) F. G. P. Seidl, S. P. Harris et A. S. Langsdorf. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 168.
(65) F. G. P. Seidl et S. P. Harris. — *Rev. Sc. Inst.*, 1947, **18**, 897.
(66) J. W. T. Spinks et G. A. R. Graham. — *Can. J. Research*, 1950, A **28**, 60.
(67) *Table nuclear Data*. Circular of the National Bureau of Standards, 499, 1950.
(68) M. Teucher. — *Zeit. Phys.*, 1949, **126**, 410.
(69) H. G. Thode, J. Macnamara, F. P. Lossing et C. B. Collins. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 3008.
(70) C. W. Tittle. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 756.
(71) F. P. Treadwell. — *Manuel de chim. anal.*, édit. française, Dunod, Paris, 1943, **2**, 392.

(72) G. Von Dardel et N. G. Sjostrand. — *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 1566.
(73) R. L. Walker. — *MDDC*, 1946, **414**.
(74) A. Wattenberg. — *Annual Rev. of Nucl. Science*, 1953, vol. **3**, 119.
(75) W. J. Whitehouse et G. A. R. Graham. — *Can. J. Research*, 1947, A **25**, 261.
(76) E. Whittaker et G. Robinson. — *The Calculus of Observations*, D. Van Nostrand Comp. Inc. London, 1952, 156.

LIVRES NOUVEAUX

Œuvres scientifiques de Aimé Cotton. Un vol. in-8° de 300 pages. Editions du C. N. R. S., Paris, 1956.

Dérogeant à leur coutume, les *Annales de Physique* ont tenu à réserver quelques lignes pour analyser l'œuvre du physicien qui, pendant plus de vingt-cinq ans, fit partie de leur Comité de Rédaction e qui composa ou inspira nombre de mémoires imprimés dans leur recuei pendant la première moitié du siècle.

L'ouvrage que nous devons aux soins du Centre national de la Recherche scientifique, après ceux qui furent consacrés à P. Langevin et à J. Perrin, ne renferme pas toute l'œuvre écrite de A. Cotton. Celle-c n'est cependant pas très volumineuse : moins de 150 titres, nous indique la bibliographie placée en-tête du volume ; mais elle ne contient rien de médiocre. Or Cotton avait lui-même, il y a une quinzaine d'années, séparé dans l'ensemble de ses travaux les parties qu'il jugeai importantes et que voici réunies aujourd'hui. Il en avait délibérémen écarté toutes les œuvres collectives, estimant sans doute qu'il eût paru s'y attribuer une part trop grande en les insérant dans un recueil personnel. Mais si le chapitre final, qui retrace l'histoire du grand électroaimant de l'Académie des Sciences, n'avait pas été ajouté par la suite plusieurs traits du caractère de Cotton demeureraient ignorés du lecteur hardiesse dans les projets, ampleur dans leur réalisation et, dans l'accomplissement, une ténacité qui dut se manifester au long de trente-cinq années.

Ce sont les recherches d'Optique et de Magnéto-optique qui tiennen la plus large place dans le présent recueil. Peut-être des raisons de sentiment ont-elles guidé le choix de Cotton vers des fragments importants de ses œuvres de jeunesse : on sait le penchant que Pasteur, au soir de sa vie, avait gardé pour la cristallographie. Mais ce choix également une logique plus profonde : il nous permet de bien suivre la marche d'un esprit inventif et l'enchaînement de ses découvertes. Le fi conducteur qui rattache les plus importantes d'entre elles est la notion de symétrie des molécules, des atomes et des champs.

Le travail de thèse de Cotton portait sur la dissymétrie moléculaire Il y découvrit deux phénomèmes nouveaux liés entre eux : la dispersio

rotatoire anormale et le dichroïsme circulaire. L'interprétation qu'il en donna par l'absorption inégale des rayons circulaires droits et gauches et la preuve directe de cette inégalité sont depuis longtemps classiques, à l'égal des démontrations de Fresnel relatives à la biréfringence des circulaires.

Partant de là, il étendit ses recherches dans deux directions. Il comprit d'abord que le dichroïsme circulaire pouvait donner la clé d'un problème important : celui de la genèse des substances optiquement actives à la surface de la Terre. Il entreprit à ce sujet des expériences qui n'aboutirent pas ; mais c'est par cette méthode que furent obtenues, trente ans après, les premières synthèses asymétriques totales. D'autre part, il chercha si la polarisation rotatoire magnétique présentait, dans les régions spectrales d'absorption, les mêmes singularités que le pouvoir rotatoire naturel. Ici encore, le succès ne vint que beaucoup plus tard, montrant, en outre, que les corps paramagnétiques et diamagnétiques se comportent de façon différente.

Dans les recherches de Magnéto-optique, nouvelle bifurcation : ce furent d'abord les études sur le phénomène de Zeeman, qui amenèrent Cotton à apporter des compléments à la loi de Kirchhoff, puis à entreprendre des mesures absolues du phénomène, en commun avec P. Weiss. Ce fut ensuite l'examen de l'action d'un champ magnétique transversal sur les propriétés optiques des liquides purs, qui conduisit à la découverte de la biréfringence magnétique et de ses relations avec la structure moléculaire, en collaboration avec H. Mouton. C'est pour interpréter ce phénomène et étendre cette interprétation à la biréfringence électrique que fut développée l'hypothèse de l'anisotropie des molécules et de leur orientation par les champs. Ces idées, aujourd'hui adoptées, ne se dégagèrent pas sans peine à l'époque. Enfin, Cotton montrait que l'étude combinée des anisotropies optique, électrique et magnétique des molécules devrait donner des renseignements plus complets sur leur symétrie.

Un expérimentateur éminent ne peut se satisfaire de l'emploi des techniques courantes pour avancer dans ses recherches. L'apport de Cotton au perfectionnement des méthodes et des appareils de mesure apparaît à la lecture de ses mémoires. L'analyse des vibrations lumineuses les plus générales, produites soit par l'activité optique, soit par la biréfringence, l'a conduit à développer et à améliorer les méthodes polarimétriques. Les études sur l'effet Zeeman exigeaient une mesure précise des inductions magnétiques : Cotton construisit sa balance électromagnétique et le rapport de la charge à la masse de l'électron fut déterminé pour la première fois avec une incertitude inférieure au millième. Les recherches sur la biréfringence magnétique des liquides homogènes avaient été précédées de longues études sur celle des solutions colloïdales : l'invention d'un dispositif ultramicroscopique permit d'observer la structure de ces solutions.

Quelques photographies — que l'on eût souhaité plus nettes — illus-trent l'ouvrage et rappellent quelques-uns des montages expérimen-taux dont Cotton fut l'auteur. L'un des plus admirables dans sa simpli-cité permet de mettre en évidence sans spectroscope le phénomème d Zeeman. Beaucoup d'autres, moins importants, mais non moins origi-naux, demeurent dans la mémoire des élèves de notre Maître. Les belle démonstrations fondamentales d'Optique et d'Electricité, qui serven encore à l'enseignement au Palais de la Découverte, gardent la marqu de ce talent expérimental exceptionnel. On regrette, à ce propos, qu Cotton ait toujours hésité à publier les leçons d'Optique qu'il professa à la Sorbonne : corrigé, annoté, enrichi chaque année, le manuscrit n devait jamais atteindre le public. Ces scrupules provenaient du mêm souci de perfection que révèle la lecture des mémoires rassemblés ici Cotton, on l'a vu, ne se hâtait pas de publier ; il préférait mettre se soins à exprimer dans un langage précis, simple, clair, des observation longuement poursuivies et des interprétations méditées. Et bien que l développement rapide de la recherche scientifique entraîne sur ce poin des changements peut-être inévitables, cette modération réfléchie peu encore servir d'exemple.

J.-P. Mathieu.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1956, 4e TRIMESTRE, Nº D'ORDRE 2376, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARI
IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, Nº 34 O. — 10-1956.

SUR LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE DANS LES LIQUIDES

LES ESSAIS DE DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE DE LORD RAYLEIGH DANS LE BENZÈNE

Par M. Jean CABANNES

I. — Pour déterminer la masse moléculaire des macromolécules en solution une des méthodes aujourd'hui les plus courantes est l'étude de la lumière que diffuse la solution. Cette application a reporté l'attention des physiciens sur des recherches plus ou moins abandonnées depuis 1928 (2).

On compare la lumière diffusée par la solution à celle que diffuse un liquide pris comme étalon, généralement le benzène. On obtient en effet assez facilement le benzène débarrassé de poussières et d'impuretés fluorescentes en le distillant plusieurs fois dans le vide sans ébullition et la lumière que réémet le liquide est uniquement de la diffusion moléculaire ; d'autre part les actions intermoléculaires y sont faibles et les molécules n'ont pas tendance à s'associer, ce qui nous permet une évaluation théorique plus sûre de cette diffusion ; enfin les radiations auxquelles on soumet le benzène ne l'altèrent pas et il n'a pas d'action chimique sur le verre des récipients qui le contiennent. J'ai conservé dix ans en tube scellé un échantillon de benzène sans constater aucun changement dans la lumière diffusée par ce liquide.

Assez récemment on a malheureusement constaté qu'il n'existe pas de liquide dans lequel la diffusion de la lumière ait été assez bien déterminée pour qu'il puisse servir d'étalon. Nous avons donc repris dans mon laboratoire (laboratoire de recherches physiques de la Sorbonne) à partir de 1950 l'étude de la diffusion de la lumière par le benzène et ce sont les conclusions tirées de ces nouvelles recherches qui font l'objet du présent article.

II. — La constante de Lord Rayleigh dans un fluide est le rapport R entre l'intensité de la lumière diffusée par 1 cm³ de ce fluide à angle droit d'un faisceau incident de lumière naturelle et l'éclairement produit par ce faisceau. Les mesures anciennes (mesures de luminance par

...tion périodique bimestrielle.

observation visuelle et surtout par photographie) donnent pour cette constante, le benzène étant éclairé à une température voisine de 25° C par les radiations indigo de l'arc au mercure, une valeur voisine de 30×10^{-6} cm^{-1}. Mais des observations plus récentes faites aux Etats-Unis (par comparaison des flux tombant sur une cellule photoélectrique) donnent des valeurs supérieures à 45×10^{-6} cm^{-1}. Cet important problème était donc à revoir (6).

J'ai demandé à G. de Vaucouleurs (8) de reprendre les mesures photographiques et il a obtenu de nouveau une valeur faible, 32×10^{-6}. D'autre part Mlle M. Harrand s'est chargée d'appliquer la méthode photoélectrique à la mesure de la constante de Lord Rayleigh sur un échantillon parfaitement pur de benzène et elle a trouvé elle aussi une valeur faible, 28×10^{-6} (5).

Constatation troublante : la valeur trouvée pour 10^6 R a toujours été voisine soit de 30, soit de 45 et cet écart est bien supérieur aux erreurs fortuites qui laissent une imprécision qu'on peut estimer à un ou deux dixièmes au maximum.

III. — Si l'on avait été d'accord sur la formule théorique d'où tirer la constante R de Lord Rayleigh à partir de l'analyse des fluctuations qui se produisent au sein d'un liquide, le problème était résolu. On devait prendre comme valeur de R celle qui donnait correctement le nombre d'Avogadro, c'est-à-dire soit une « valeur forte », soit une « valeur faible ».

On n'est malheureusement pas d'accord sur la formule théorique e[illegible] chaque auteur paraît adopter un peu arbitrairement celle qui lui donnera le nombre d'Avogadro à partir de la valeur expérimentale de R qu'il croit bonne.

Comme les résultats contradictoires des expériences sont difficiles à discuter et le choix, impossible à faire actuellement en toute certitude, je chercherai plutôt à justifier de mon mieux la formule de Smoluchowski-Einstein que nous avions adoptée, Rocard et moi, en 1928 après avoir rectifié ce qui nous paraissait être une erreur et l'avoir étendue aux molécules anisotropes. Il s'agira de voir si ce qu'on obtient ainsi est une « valeur forte » ou une « valeur faible ».

IV. — Le liquide étant éclairé en lumière monochromatique non polarisée, on l'observe dans une direction normale au faisceau primaire. La luminance L du faisceau diffusé est proportionnelle à l'éclairement E et à la profondeur h du volume éclairé. La constante de Lord Rayleigh telle que nous l'avons définie et que nous évaluons en cm^{-1} est le quotient $R = \frac{L}{Eh}$. C'est cette constante qu'il est difficile de mesurer et c'est sur sa valeur expérimentale qu'il y a désaccord. Or la formule théorique que nous avions adoptée est :

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \cdot (\mu^2 - 1)^2 \cdot \frac{R'T\beta}{N} \cdot \frac{6(1+\rho)}{6-7\rho}.$$

Elle donne une valeur assez exacte de la constante R (difficile à mesurer directement) en fonction de quantités bien connues ou faciles à connaître : μ est l'indice de réfraction pour la radiation de longueur d'onde λ ; R′, la constante des gaz parfaits ; N, le nombre d'Avogadro ; T, la température absolue ; β, le coefficient de compressibilité isotherme ; ρ, le facteur de dépolarisation.

Si la mesure de R est difficile il est au contraire aisé de comparer la luminance i du faisceau diffusé mesurée à travers un prisme analyseur dont la section principale est parallèle aux rayons primaires et la luminance I mesurée à travers un analyseur dont la section principale leur est perpendiculaire et d'avoir le facteur de dépolarisation $\rho = \frac{i}{I}$.

Nous devons enfin nous assurer que la formule est valable, c'est-à-dire que les particules diffusantes ont des dimensions négligeables par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente, en vérifiant que la diffusion en avant (dans une direction faisant l'angle $\frac{\pi}{2} - \alpha$ avec la direction du faisceau primaire) est égale à la diffusion en arrière (dans la direction $\frac{\pi}{2} + \alpha$).

V. — Je montrerai que dans ces conditions la formule précédente donne une valeur assez exacte de la constante de Lord Rayleigh Supposons qu'on éclaire en lumière naturelle suivant Ox une masse diffusante de volume V. Il s'agit de connaître la vibration lumineuse que cette masse diffusante envoie à travers un nicol en un point P de l'axe Oy normal à Ox, à une distance supposée grande par rapport aux dimensions du volume éclairé.

Si l'on décompose le volume V en tranches élémentaires par des plans équidistants parallèles au premier bissecteur de l'angle Ox, Oy, l'épaisseur de chaque tranche étant négligeable par rapport à la longueur d'onde λ de la lumière incidente, les molécules contenues dans une tranche envoient en P des vibrations concordantes. Les molécules contenues dans deux tranches qui sont à la distance $\frac{\lambda\sqrt{2}}{2}$ l'une de l'autre envoient aussi des vibrations concordantes. On dit que ces deux tranches font partie d'un même système et l'on peut ainsi grouper les tranches élémentaires en lesquelles on a partagé le volume V en p systèmes 1, 2, ..., k, ..., p, chacun d'eux ayant la même épaisseur (et occupant le même volume si la forme du volume total V a été convenablement choisie).

Le système de tranches d'indice k envoie la vibration $A_k \sin(\omega t - \theta_k)$, d'où le vecteur résultant $A = \sum_{k=1}^{k=p} A_k \sin(\omega t - \theta_k)$ avec $\theta_{k+1} - \theta_k = \frac{2\pi}{p}$.

Si le milieu était rigoureusement homogène on aurait :

$$A_1 = A_2 = \dots = A_k = \dots = A_p$$

et :

$$A = A_1 \sum_{k=1}^{k=p} \sin\left[\omega t - \theta_1 - \frac{2(k-1)\pi}{p}\right] = 0.$$

Un tel milieu ne diffuserait pas de lumière. La diffusion de la lumière est donc uniquement produite par les fluctuations locales (dues à l'agitation thermique) que subissent les propriétés du milieu matériel.

La fluctuation de la densité dans le système de tranches k est $\varphi_k = \frac{n_k - nd\tau}{n_k}$, n_k désignant le nombre de molécules contenues à un moment donné dans le système de tranches d'indice k et $nd\tau$, le nombre de molécules qu'on y trouverait si leur répartition était uniforme dans le milieu matériel.

Comme les molécules sont anisotropes nous devons introduire en outre une fluctuation de leur orientation qui produit elle aussi une fluctuation de l'amplitude de la vibration réémise. Soit a_i l'amplitude de la vibration réémise à un moment donné par la molécule d'indice i parmi les n_k molécules du système de tranches d'indice k. Si nous posons :

$$\chi_k = \frac{\Sigma a_i}{n_k} - \overline{a},$$

$\overline{a}$ désignant l'amplitude moyenne de la vibration envoyée à travers un nicol par une molécule, nous avons :

$$A = \sum_{k=1}^{k=p} \sum_{i=1}^{i=n_k} a_i \sin(\omega t - \theta_k) = nd\tau \sum_{k=1}^{k=p} \frac{\overline{a} - \chi_k}{1 - \varphi_k} \sin(\omega t - \theta_k)$$

$$= nd\tau \Sigma(\overline{a}\varphi_k + \chi_k) \sin(\omega t - \theta_k).$$

En supposant que dans un système de tranches les fluctuations en orientations sont indépendantes des fluctuations en densité et que dans deux systèmes voisins les fluctuations de l'un ne réagissent pas sur les fluctuations de l'autre, nous obtenons :

$$2A^2 = pn^2(d\tau)^2[(\overline{a})^2\overline{\varphi^2} + \overline{\chi^2}].$$

La lumière diffusée est la somme de deux termes : l'un provient des fluctuations du nombre des molécules et l'autre, des fluctuations de l'orientation de chacune d'elles puisqu'elles sont optiquement anisotropes.

VI. — Dans le cas de molécules isotropes les fluctuations en orientation n'interviendraient pas et le moment induit dans une molécule serait parallèle à la force inductrice qu'on obtient en ajoutant à la force

extérieure Z (celle qui produit l'éclairement du liquide) la force due à la polarisation des autres molécules du liquide éclairé.

Pour évaluer ce second terme Lorentz classe les molécules en deux groupes Les unes sont intérieures à une sphère de rayon r assez petit par rapport à la longueur d'onde mais grand par rapport au rayon moléculaire ; le champ qu'elles produisent est dit champ intermoléculaire ou simplement champ moléculaire Les autres sont extérieures à cette sphère de Lorentz et leur ensemble donne le champ de polarisation insensible aux fluctuations qui se produisent au voisinage du point M.

Ramanathan a évalué le champ de polarisation en traçant le cylindre circonscrit à la sphère S, dont l'axe est parallèle au champ électrique Z de l'onde incidente Si on vide le cylindre de ses molécules le champ en M se réduit au champ Z. Un champ supplémentaire apparaît lorsqu'on remplit de molécules le volume du cylindre extérieur à la sphère : c'est le champ de polarisation que produit la densité superficielle de la cavité sphérique ; il est égal à $\frac{4\pi P}{3}$, les fluctuations de la polarisation P étant indépendantes de celles qui se produisent au voisinage du point M et pouvant être négligées vis-à-vis de celles-ci dans le grand volume occupé par le cylindre à l'extérieur de la sphère de Lorentz.

Le champ fluctuant, produit par les molécules intérieures à la sphère, n'est pas nul mais Rocard a montré qu'on pouvait en négliger les fluctuations dans l'évaluation de la lumière diffusée par un liquide (2) et cela non seulement dans le cas de molécules isotropes mais aussi dans le cas des molécules anisotropes où un champ moléculaire d'anisotropie s'ajoute au champ moléculaire d'hétérogénéité. L'introduction des fluctuations d'un champ moléculaire n'augmenterait que de quelques centièmes la valeur théorique de la constante de Lord Rayleigh.

Nous pouvons donc prendre comme force inductrice la somme $\vec{E} = \vec{Z} + \frac{4\pi}{3}\vec{P} = \vec{Z} + \frac{1}{3}(\mu^2 - 1)\vec{Z} = \frac{\mu^2 + 2}{3}\vec{Z}$ de la force extérieure et de celle que nous devons au champ de polarisation, force indépendante des fluctuations locales de la constante diélectrique.

VII. — Le moment $\vec{\mathfrak{M}}$ induit dans une molécule isotrope par la force non fluctuante $\vec{E}$ parallèle à $\vec{Z}$ est lui aussi parallèle à $\vec{Z}$ et ne fluctue pas. Il est égal à $\frac{\vec{P}}{n}$, n désignant le nombre des molécules qu'on aurait par unité de volume si les molécules étaient uniformément réparties dans le liquide. Or $\vec{P} = \frac{\mu^2 - 1}{4\pi}\vec{Z}$. Donc $\vec{\mathfrak{M}} = \frac{(\mu^2 - 1)}{4\pi n}\vec{Z}$ et, si la vibration incidente se propage suivant Ox, la vibration $\vec{a}$ réémise suivant Oy à une grande distance l du volume éclairé par rapport à la longueur d'onde λ est :

$$\vec{a} = \frac{1}{lc^2}\frac{d^2}{at^2}\vec{\mathfrak{M}} = \frac{4\pi^2}{l\lambda^2}\frac{\mu^2 - 1}{n}Z.$$

Si ces molécules isotropes sont éclairées en lumière naturelle, la vibration diffusée est toujours perpendiculaire au plan de diffusion Ox, Oy mais l'intensité diffusée dans la direction de l'axe Oy est réduite de moitié. La constante de Lord Rayleigh a donc pour valeur :

$$R = \frac{L_1}{Z^2 + Y^2} = \frac{I_1}{2Z^2} = \frac{\pi^2}{2\lambda^4}(\mu^2 - 1)^2 \overline{\varphi^2} d\tau.$$

VIII. — Smoluchowski a calculé le carré moyen $\overline{\varphi^2}$ des fluctuations de la densité dans le volume $d\tau$ du liquide. La petite variation de l'énergie utilisable des $nd\tau$ molécules lorsque les fluctuations de la densité à température constante font passer la pression de la valeur d'équilibre p_0 à la valeur locale p est $\Delta F = F - F_0 = \frac{1}{2} \frac{d^2F}{dv^2} (\Delta v)^2$.

Les $nd\tau$ molécules qui occuperaient le volume $v_0 = d\tau$ si elles étaient uniformément réparties dans le liquide occupent par suite des fluctuations le volume $v_0 + \Delta v$ tandis que le volume $v_0 = d\tau$ ne contient plus que n_k molécules. Nous en déduisons $\frac{v_0 + \Delta v}{v_0} = \frac{nd\tau}{n_k}$ et $\Delta v = \varphi d\tau$. D'autre part, en introduisant la compressibilité isotherme $\beta = -\frac{1}{v} \frac{dv}{dp}$ dans la différentielle $dF = -pdv$, nous pouvons écrire $\frac{d^2F}{dv^2} = \frac{1}{\beta v}$, ce qui donne $F - F_0 = \frac{1}{2\beta d\tau} \varphi^2 d\tau^2 = \frac{1}{2\beta} \varphi^2 d\tau$.

Mais l'écart moyen entre l'énergie utilisable par suite des fluctuations d'un des paramètres indépendants qui définissent l'état macroscopique du système (ici la densité) et l'énergie utilisable à l'équilibre est égal à l'énergie cinétique moyenne d'une molécule :

$$\overline{F} - F_0 = \frac{kT}{2} = \frac{R'T}{2N},$$

k désignant la constante de Boltzmann et N le nombre d'Avogadro. D'où :

$$\overline{\varphi^2} d\tau = \frac{R'T\beta}{N} = \frac{\gamma}{n},$$

avec $\gamma = R'T\beta \frac{n}{N}$. $\overline{\varphi^2}$ est toujours inversement proportionnel au nombre $nd\tau$ des molécules dont on envisage les fluctuations, mais γ qui est égal à 1 dans un gaz parfait ne vaut plus que quelques centièmes dans le cas des liquides (γ passe de 0,024 à 0,028 dans le benzène liquide de 15 à 30° C).

En introduisant cette valeur de $\overline{\varphi^2} d\tau$ dans l'expression de la lumière diffusée par un liquide à molécules isotropes, le liquide étant éclairé en lumière naturelle, nous avons l'expression :

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \left(\frac{\mu^2 - 1}{n}\right)^2 \gamma = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \cdot (\mu^2 - 1)^2 \cdot \frac{R'T\beta}{N}.$$

IX. — Pour arriver à cette formule j'ai supposé qu'on pouvait diviser le volume éclairé du liquide en éléments d'assez petites dimensions pour que dans chacun d'eux les molécules vibrent sensiblement en phase sous l'action de l'onde incidente sans que les fluctuations dans l'un influent sur les fluctuations qui se produisent dans les éléments voisins. Or Rocard a établi que cette hypothèse n'est généralement pas valable pour les liquides dans les conditions habituelles d'observation. On ne peut admettre l'indépendance des fluctuations dans deux éléments $d\tau$ voisins que pour un gaz parfait (où les molécules n'ont pas d'action les unes sur les autres) ou pour un fluide dans lequel les molécules seraient tellement serrées les unes contre les autres qu'on pourrait négliger un effet des forces de cohésion.

Cependant l'hypothèse que j'avais faite à tort en supposant les dimensions des éléments $d\tau$ assez grandes pour que les fluctuations dans l'un ne réagissent pas sur les fluctuations dans un élément voisin n'altère pas l'expression que j'ai donnée de la constante de Lord Rayleigh.

Les p systèmes de tranches en lesquels nous avons décomposé le volume V occupé par le fluide éclairé diffusent une vibration qui a pour valeur à l'instant t : $A = a n d\tau \sum_{z=1}^{k=p} \varphi_k \sin(\omega t - \theta_k)$. Son carré est :

$$A^2 = a^2 n^2 (d\tau)^2 \left[\sum \varphi_k^k \sin^2(\omega t - \theta_k) + \sum \varphi_k \varphi_l \sin(\omega t - \theta_k)\sin(\omega t - \theta_l)\right],$$

expression dans laquelle les indices k et l désignent deux systèmes de tranches ayant chacun le volume $d\tau$.

La fréquence de la vibration lumineuse étant très grande, on peut prendre d'abord la moyenne dans le temps en supposant les molécules immobiles, ce qui donne :

$$2A^2 = a^2 n^2 (d\tau)^2 \left[\sum \varphi_k + \sum \varphi_k \varphi_l \cos(\theta_k - \theta_l)\right].$$

On fait ensuite la moyenne des termes entre crochets lorsque les molécules se déplacent.

Comme le rayon d'action moléculaire ne dépasse pas quelques angströms, les fluctuations sont indépendantes dans deux éléments pour lesquels $\theta_k - \theta_l$ diffère sensiblement de zéro ; il en résulte que la valeur moyenne de $\sum \varphi_k \varphi_l \cos(\theta_k - \theta_l)$ se confond avec la valeur moyenne de $\sum \varphi_k \varphi_l$ et nous pouvons écrire :

$$2A^2 = p a^2 n^2 (d\tau)^2 \left[\overline{\varphi^2} + \overline{\varphi_k \varphi_l}\right].$$

Soit d'ailleurs Φ la fluctuation de la densité dans le volume total occupé par le fluide éclairé, φ désignant la fluctuation de la densité

dans un des volumes élémentaires $d\tau_k$ que nous supposons égaux. La formule évidente :

$$\Phi V = \varphi_1 d\tau_1 + \varphi_2 d\tau_2 + \varphi_3 d\tau_3 + \dots$$

donne :

$$\Phi^2 V^2 = \sum \varphi_k^2 (d\tau_k)^2 + \sum \varphi_k \varphi_l d\tau_k d\tau_l$$

et, les volumes élémentaires étant supposés égaux,

$$\overline{\Phi^2} V = (\overline{\varphi^2} + \overline{\varphi_k \varphi_l}) d\tau.$$

La théorie des fluctuations telle que l'a établie Smoluchowski s'applique aux fluctuations dans le grand volume V. Donc :

$$\overline{\Phi^2} V = \frac{R'T\beta}{N} = \frac{\gamma}{n}$$

et la constante de Lord Rayleigh reste la même, que les fluctuations de la densité soient ou ne soient pas indépendantes dans deux éléments $d\tau$, que les termes rectangles soient nuls ou différents de zéro dans la somme entre crochets.

X. — Des fluctuations en orientation s'ajoutent aux fluctuations en densité puisque les molécules sont optiquement anisotropes ; le liquide diffuse donc suivant Oy, outre la lumière polarisée qui provient des fluctuations en densité, une lumière partiellement dépolarisée provenant des fluctuations en orientation et nous avons, dans le cas d'un liquide à molécules anisotropes, soumises à un champ non fluctuant $E = Z + \frac{2\pi}{3} P$, la formule que nous avons déjà donnée :

$$2A^2 = pn^2 (d\tau)^2 [(\bar{a})^2 \overline{\varphi^2} + \overline{\chi^2}].$$

Nous venons de voir que $n\overline{\varphi^2} d\tau = \gamma$. Pour les fluctuations en orientation plus difficiles à préciser nous admettrons l'expression $n\overline{\chi^2} d\tau = \overline{a_i^2} - (\bar{a})^2$ en supposant que les molécules contenues dans le volume $d\tau$ peuvent prendre indifféremment toutes les orientations pendant la durée nécessaire à une impression lumineuse ou, plus exactement, qu'un groupe de molécules non sphériques, même tassées dans un fluide dense, ne garde pas une orientation privilégiée. Pour conclure :

$$\frac{2A^2}{pd\tau} = \frac{2A^2}{V} = n[(\bar{a})^2 n\overline{\varphi^2} d\tau + n\overline{\chi^2} d\tau]$$

$$= n[\underbrace{(\bar{a})^2 \gamma}_{\text{fluctuations en densité}} + \underbrace{\overline{a_i^2} - (\bar{a})^2}_{\text{fluctuations en orientation}}] = n[\underbrace{\overline{a_i^2}}_{\text{état parfait}} - \underbrace{(1-\gamma)(\bar{a})^2}_{\text{écart à partir de l'état parfait}}]$$

XI. — Dans une molécule optiquement anisotrope avec trois axes principaux Ou, Ov, Ow une relation tensorielle relie le moment induit $\vec{\mathfrak{M}}(m_1, m_2, m_3)$ au champ extérieur Z. Soit A, B, C les polarisa-

bilités principales de la molécule. Nous avons $m_1 = AZ \cos uz$, $m_2 = BZ \cos vz$, $m_3 = CZ \cos (wz)$ et, pour les projections du moment induit sur les axes Ox et Oz,

$$H = Z(A \cos ux \cos uz + B \cos vx \cos vz + C \cos wx \cos wz)$$
$$K = Z(A \cos^2 uz + B \cos^2 vz + C \cos^2 wz).$$

Si nous admettons que la molécule a pris indistinctement toutes les orientations pendant la durée d'une impression lumineuse, les projections H et K satisfont aux valeurs moyennes (2) :

$$\overline{H} = 0 \qquad \overline{K} = \frac{A+B+C}{3} Z$$

$$\overline{H^2} = \frac{1}{15}(\Sigma A^2 - \Sigma BC)Z^2 \qquad \overline{K^2} = \frac{1}{15}(3\Sigma A^2 + 2\Sigma BC)Z^2.$$

Nous en tirons :

$$3[\overline{K^2} - (\overline{K})^2] = 4\overline{H^2}$$

et, en introduisant les paramètres positifs η et ε de Rocard qui s'annulent avec l'anisotropie moléculaire,

$$\overline{K^2} = (1 + \eta)(\overline{K})^2 \qquad \overline{H^2} = \varepsilon(\overline{K})^2$$
$$3\eta = 4\varepsilon.$$

On obtient la vibration lumineuse réémise par une molécule en projetant sur le plan d'onde le moment induit dans la molécule $\overleftarrow{\mathfrak{M}}\,(m_1, m_2, m_3)$ après avoir multiplié par $\frac{\mu^2 - 1}{4\pi}$ son module. Si donc nous éclairons par un faisceau de lumière parallèle à Ox les n molécules contenues dans l'unité de volume, Z désignant la vibration rectiligne incidente, nous avons, en observant la lumière diffusée à travers un nicol dont la section principale est parallèle à Ox,

$$\frac{i_1}{V} = \frac{i_1}{\rho d\tau} = \frac{16\pi^4}{\lambda^4} n\overline{H^2} = \frac{16\pi^4}{\lambda^4} n\varepsilon(\overline{K})^2$$

et, à travers un nicol dont la section principale est parallèle à Oz,

$$\frac{I_1}{V} = \frac{I_1}{\rho d\tau} = \frac{16\pi^4}{\lambda^4} n[\overline{K^2} - (1 - \gamma)(\overline{K})^2] = \frac{16\pi^4}{\lambda^4}(\gamma + \eta)(\overline{K})^2,$$

c'est-à-dire :

$$\frac{i_1}{V} = \frac{\pi^2}{\lambda^4}\frac{(\mu^2 - 1)^2}{n}\varepsilon Z^2 \qquad \frac{I_1}{V} = \frac{\pi^2}{\lambda^4}\frac{(\mu^2 - 1)^2}{n}(\gamma + \eta)Z^2$$

d'où nous tirons :

$$\rho_1 = \frac{\varepsilon}{\gamma + \eta} \qquad \text{et} \qquad R_1 = \frac{\pi^2}{\lambda^4}\frac{(\mu^2 - 1)^2}{n}(\gamma + \eta + \varepsilon).$$

Si le liquide est éclairé en lumière naturelle nous devons, pour retrouver le même éclairement du liquide, remplacer Z^2 par $\frac{1}{2}(Z^2 + Y^2)$, la lumière naturelle étant formée de deux vibrations rectangulaires incohérentes $\frac{Z\sqrt{2}}{2}$ et $\frac{Y\sqrt{2}}{2}$. Nous avons alors le facteur de dépolarisation $\rho = \frac{2\varepsilon}{\gamma + \eta + \varepsilon}$ et la constante de Lord Rayleigh en fonction des grandeurs expérimentales μ et ρ comme nous l'avions déjà donnée en 1928 (2).

XII. — Nous avons supposé les molécules d'un volume $d\tau$ orientées au hasard, ou plus exactement nous avons admis que, dans un tel volume, les fluctuations en orientation ne dépendent pas des fluctuations en densité. Or, si la forme des molécules n'est pas sphérique, cette hypothèse n'est guère admissible *a priori* et son degré d'exactitude doit être vérifié. Plus la pression augmente en un point, par suite des fluctuations en densité, plus des molécules allongées auront tendance à orienter parallèlement leurs axes longs. C'est par exemple le cas des hydrocarbures à chaîne ouverte ; mais, comme leur anisotropie optique est faible, les fluctuations en orientation interviennent peu. Dans le cas du benzène sans doute y aurait-il lieu, tenant compte de la forme des molécules, de relier les fluctuations d'orientation aux fluctuations de densité. Raman a étudié le problème de la manière suivante.

XIII. — En admettant notre expression de la constante de Lord Rayleigh nous pouvons prendre comme mesure de l'anisotropie d'une molécule la quantité $\delta^2 = \frac{(A-B)^2 + (B-C)^2 + (C-A)^2}{2(A+B+C)^2} = \frac{5\gamma\rho}{6-7\rho}$ dans laquelle la dépolarisation ρ et la compressibilité isotherme β dont dépend la valeur de γ sont données par l'expérience. La molécule restant la même lorsqu'on passe du gaz parfait au liquide, il semblerait que la polarisabilité et l'anisotropie moléculaires ne doivent pas varier. Or ces quantités varient ; elles varient dans le même sens et diminuent en général. Par exemple :

	Liquide (vers 20° C) $10^3\delta^2$	Gaz parfait $10^3\delta_0^2$	$\frac{\delta_0^2 - \delta^2}{\delta_0^2}$
Bromure d'éthyle	12,5	19	0,34
Benzène	16,5	39	0,57
Cyclohexane	3	8,5	0,65
Hexane normal	3	13	0,8
Pentane normal	3	11	0,75
Isopentane	2,5	11	0,8
Alcool éthylique	2	7,5	0,7
Alcool isopropylique	1,5	11,5	0,8
Acide formique	47	33	— 0,42
Acide acétique	36	26	— 0,39

D'après Raman cette variation apparente de l'anisotropie d'une molécule lorsqu'on passe du gaz au liquide provient d'une action mutuelle des atomes contenus dans deux molécules voisines (2), c'est-à-dire du champ intermoléculaire que nous faisons ainsi figurer implicitement sans tenir compte de ses fluctuations dans l'expression que nous avons admise de la constante de Lord Rayleigh.

XIV. — Une molécule anisotrope du liquide éclairé est soumise au champ extérieur $\vec{Z}$ augmenté du champ produit par toutes les autres molécules du liquide, c'est-à-dire augmenté du champ de polarisation $\frac{4\pi\vec{P}}{3}$ et du champ moléculaire. En nous reportant à la formule qui sert de définition à la constante diélectrique μ^2, soit $\mu^2\vec{Z} = \vec{Z} + 4\pi\vec{P}$, nous pouvons mettre le champ extérieur et le champ de polarisation sous la forme :

$$E = \vec{Z} + \frac{4\pi}{3}\vec{P} = \frac{\mu^2+2}{3}\vec{Z}\ .$$

Si la molécule est anisotrope et si nous tenons compte du champ moléculaire en M qui dépend à la fois de la forme géométrique et de l'anisotropie optique de la molécule M, nous avons les composantes du moment induit (suivant les axes de l'ellipsoïde des polarisabilités que nous supposons confondus avec ceux d'un ellipsoïde dont la molécule a sensiblement la forme) :

$$m_1 = A(Z + p_{11}P)\cos uz$$
$$m_2 = B(Z + p_{22}P)\cos vz$$
$$m_3 = C(Z + p_{33}P)\cos wz$$

avec $P = n\frac{m_1+m_2+m_3}{3}$, expression dans laquelle la polarisation P est le produit du moment induit en moyenne dans une molécule soumise au champ extérieur Z par le nombre moyen des molécules contenues dans l'unité de volume. Sa valeur est $P = \frac{\mu^2-1}{4\pi}Z$.

Les différences $\sigma_1 = p_{11} - \frac{4\pi}{3}$, $\sigma_2 = p_{22} - \frac{4\pi}{3}$, $\sigma_3 = p_{33} - \frac{4\pi}{3}$ représentent l'effet du champ moléculaire seul tandis que la somme non fluctuante du champ extérieur et du champ de polarisation est :

$$\vec{Z} + \frac{4\pi}{3}\vec{P} = \vec{Z} + \frac{\mu^2-1}{3}\vec{P} = \frac{\mu^2+2}{3}\vec{Z}.$$

Nous pouvons donc écrire :

$$m_1 = A\left(\frac{\mu^2+2}{3} + \frac{\mu^2-1}{4\pi}\sigma_1\right)Z \cos uz$$

$$m_2 = B\left(\frac{\mu^2+2}{3} + \frac{\mu^2-1}{4\pi}\sigma_2\right)Z \cos vz$$

$$m_3 = C\left(\frac{\mu^2+2}{3} + \frac{\mu^2-1}{4\pi}\sigma_3\right)Z \cos wz$$

et :

$$A' = A\left(1 + \frac{3}{4\pi}\frac{\mu^2-1}{\mu^2+2}\sigma_1\right)$$

$$B' = B\left(1 + \frac{3}{4\pi}\frac{\mu^2-1}{\mu^2+2}\sigma_2\right)$$

$$C' = C\left(1 + \frac{3}{4\pi}\frac{\mu^2-1}{\mu^2+2}\sigma_3\right),$$

les valeurs A′, B′, C′ remplaçant les polarisabilités A, B, C de la molécule isolée.

La substitution de la polarisabilité $\frac{A'+B'+C'}{3}$ à la polarisabilité $\frac{A+B+C}{3}$ de la molécule isolée et celle de la quantité :

$$\delta^2 = \frac{(A'-B')^2+(B'-C')^2+(C'-A')^2}{2(A'+B'+C')^2}$$

à la quantité :

$$\delta_0^2 = \frac{(A-B)^2+(B-C)^2+(C-A)^2}{2(A+B+C)^2}$$

montrent comment le champ moléculaire modifie la polarisabilité et l'anisotropie apparentes de la molécule. Ces changements mettent en évidence le champ moléculaire qui intervient implicitement dans l'expression que nous avons adoptée pour R en fonction de μ et de ρ. Mais ce dont nous n'avons pas tenu compte c'est des fluctuations de ce champ, c'est-à-dire des fluctuations de la force agissante qui produisent une diffusion supplémentaire très dépolarisée. La formule donne donc une valeur un peu faible pour la constante de Lord Rayleigh. Rocard a établi qu'il faudrait l'augmenter de quelques centièmes (2). Comme cette correction est insignifiante, et d'ailleurs assez mal connue, nous préférons conserver provisoirement la formule très simple qui fait l'objet de ce mémoire. Pour le benzène liquide dont nous connaissons la compressibilité, l'indice de réfraction et le facteur de dépolarisation la formule donne une valeur très proche de celle qu'a trouvée Mlle M. Harrand au laboratoire et de celle qu'a tirée indirectement Mlle L. Taurel de son étude théorique et expérimentale sur la diffusion de la lumière par un monocristal de quartz (7).

C'est cette valeur qui doit servir de point de départ aux physico-chimistes pour déterminer optiquement la masse moléculaire des macromolécules en solution.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. B. A. Brice, M. Halwer et R. Speiser. — *J. opt. Soc. Am.*, 1950.
2. J. Cabannes (avec la collaboration de Y. Rocard). — *La diffusion moléculaire de la lumière*, Presses universitaires de France, 1929.
3. C. I. Carr et B. H. Zimm. — *J. Chem. Phys.*, 1950.
4. P. Dotty et M. Steiner. — *J. Chem. Phys.*, 1950.
5. M. Harrand. — Nouvelle mesure de la constante de diffusion dans le benzène liquide. *Ann. de Phys.*, 1953.
6. A. Rousset et R. Lochet. — Diffusion moléculaire de la lumière : les constantes de Lord Rayleigh des liquides étalons. *Journal of polymer. science*, New-York, 1953.
7. L. Taurel. — Contribution à l'étude de la diffusion Rayleigh dans les cristaux. *Thèse*, Nancy, 1956.
8. G. de Vaucouleurs. — Les constantes de la diffusion Rayleigh dans les gaz et dans les liquides. *Ann. de Phys.*, 1951.

LA COMPOSANTE PÉNÉTRANTE DU RAYONNEMENT COSMIQUE AUX GRANDES PROFONDEURS (¹)

Par Louis AVAN

SOMMAIRE

(¹) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Caen pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques, soutenue le 15 octobre 1955.

INTRODUCTION

Filiation $\pi - \mu$. — Les collisions de rayons cosmiques primaires : nucléons ou noyaux lourds, avec les noyaux de l'atmosphère, engendrent en grande altitude, une production importante de nucléons secondaires et de mésons, notamment de mésons π et K : les mésons π sont des particules de Bose-Einstein, à spin entier (0), définis par leurs masses (en unités de masse électronique m_e) :

$$m_{\pi+} = 273,4 \pm 0,2 \qquad (67)$$

$$m_{\pi-} = 272,5 \pm 0,3 \qquad (67)$$

$$m_{\pi-} - m_{\pi^0} = 10,6 \pm 2,0 \qquad (53)$$

leurs vies moyennes :

$$t_{\pi+} = 2,53 \pm 0,10 \,.\, 10^{-8} \text{ seconde} \qquad (43, 47)$$

$$t_{\pi-} = 2,92 \pm 0,32 \,.\, 10^{-8} \text{ seconde} \qquad (11)$$

$$t_{\pi^0} = 3 \,.\, 10^{-14} \text{ seconde } (^1) \qquad (55)$$

et leurs grandes constantes de couplage nucléaire (type de Yukawa). Ils constituent, avec les protons, les neutrons primaires ou secondaires l'essentiel de la composante dite « N » du rayonnement cosmique qui se propage jusqu'au niveau de la mer. En dehors de leur absorption nucléaire décrite par une loi exponentielle, les mésons π, positivement ou négativement chargés, peuvent se désintégrer au repos ou en vol et

[1] Les mesures les plus récentes de masses et de vies moyennes semblent conduire aux mêmes valeurs pour les mésons π^+ et π^-. La vie moyenne du π^0 est probablement plus faible ($t_{\pi^0} \sim 4 \,.\, 10^{-15}$ seconde).

donner naissance aux mésons μ suivant le schéma « à deux corps » :

$$\pi \rightarrow \mu + \nu$$

ν est le neutrino de masse ~ 0 et de spin $\frac{1}{2}$.

Données fondamentales relatives aux mésons μ. — Le méson μ ainsi créé est caractérisé par sa masse :

$m_\mu = 207 m_e$ et une vie moyenne relativement élevée,
$t_\mu = 2,15 \cdot 10^{-6}$ seconde.

La désintégration spontanée du méson μ, avec émission d'un électron non monocinétique est interprétée par le schéma « à trois corps » :

$$\mu \rightarrow \beta + 2\nu. \qquad (27)$$

L'hamiltonien relatif à cette interaction est :

$$g_2 \int (\mu^* e \nu^* \nu + e^* \mu \nu^* \nu) d\Omega.$$

μ, e, ν : opérateurs de transition ; les éléments de matrice correspondant à la désintégration :

$$\mu \rightarrow e + 2\nu$$

sont en g_2/Ω.

Ω : volume de normalisation.

Il existe un processus de désintégration forcée du méson négatif, résultant de la capture du méson μ^- au voisinage d'un noyau, sans qu'il y ait émission d'électron (71) $P + \mu^- \rightarrow N + \nu$.

La compétition entre ces deux processus a été étudiée par Conversi, Pancini et Piccioni (19) et précisée par les expériences de Valley et Rossi (73). La désintégration forcée est négligeable dans les éléments légers et prédominante dans les éléments lourds. La vitesse de transition des deux désintégrations est approximativement la même dans le sodium ($Z = 11$) (69) (70).

Les constantes de couplage g de ces deux désintégrations exprimées en ergs $\times$ cm^3, sont très voisines de la constante de désintégration β.

Pour la désintégration β (élément de matrice en g_1/Ω) :

$$g_1 = 2 \cdot 10^{-49} \text{ ergs} \times \text{cm}^3.$$

Pour la désintégration spontanée du méson μ :

$$g_2 = 3,3 \cdot 10^{-49} \text{ ergs} \times \text{cm}^3.$$

Pour la désintégration forcée du méson μ :

$$g_3 = 1,3.10^{-49} \text{ ergs} \times \text{cm}^3.$$

Pour apprécier l'ordre de grandeur de la constante g_2, par exemple, nous pouvons la rapporter au volume classique de l'électron :

$$\Omega = 4\pi/3.\ (e^2/m_e c^2)^3 = 9{,}4.10^{-38} \text{ cm}^2.$$
$$g_2/\Omega = 3{,}5.10^{-12} \text{ ergs} = 2{,}1 \text{ eV } (27).$$

Le potentiel d'interaction entre 2 nucléons est représenté par un trou de potentiel dont le rayon est égal au rayon classique de l'électron et dont la profondeur est de 20 MeV soit 10^6 fois (g_1/Ω). L'interaction nucléaire du méson μ est donc extrêmement faible. Les relations de désintégration indiquent que le méson μ obéit aux statistiques de Fermi-Dirac (spin semi-entier) ; l'étude de la dimension des bursts au niveau de la mer exclut le spin $\frac{3}{2}$ (16) (63). Il est donc normal d'attribuer au méson μ un spin $\frac{1}{2}$. Les expériences de Rainwater et Friedman (31) sur les niveaux d'énergie d'atomes « μ-mésoniques » confirment cette hypothèse.

Filiation K-μ. — Des observations directes à la chambre de Wilson et dans les émulsions nucléaires ont établi l'existence de mésons lourds (K) dont la masse est intermédiaire entre la masse du méson π et celle du proton. Ces mésons K sont issus de désintégrations nucléaires de grande énergie. Leur fréquence d'émission est peut-être comparable à celle des mésons π (hypothèse de Fermi). Ils se désintègrent eux-mêmes en un méson léger plus une ou deux particules neutres, suivant les 4 schémas probables (59).

$K^{\pm}_{\pi 3}$ ($\equiv \tau^{\pm}$?) $\rightarrow \pi^{\pm} + 2\pi^0$	$m_\tau = 965.5 \pm 0{,}7$ $t_\tau \approx 10^{-8}$ sec.		
$K^{\pm}_{\pi 2}$ ($\equiv \chi^{\pm}$) $\rightarrow \pi^{\pm} + \pi^0$	$m_\chi = 960 \pm 18$		
$K^{\pm}_{\mu 2}$ $\rightarrow \mu^{\pm} + \nu$	$m_{k\mu 2} = 926 \pm 25$ $t_{k\mu 2} = 0{,}9.10^{-8}$ sec.	(4,12)	
$K^{\pm}_{\mu 3}$ ($\equiv \varkappa^{\pm}$) $\rightarrow \mu^{\pm} + 2\nu$	$m_\varkappa \sim 1\,100$ [1]	(50)	

[1] Les travaux effectués à l'Université de Rochester indiquent que le schéma de désintégration du $K_{\mu 3}$ est plus probablement $K_{\mu 3} \rightarrow \mu + \pi^0 + \nu$. Les mésons $K_{\mu 2}$ et $K_{\mu 3}$ seraient donc des particules de Bose-Einstein. Les mesures de Fitch et Alvarez au Cosmotron de Brookhaven et au Bevatron de Berkeley donnent une vie moyenne $t_{k\mu 2}$ comprise entre 1,1 et $1{,}3.10^{-8}$ seconde.

L'existence d'une particule K_β est actuellement certaine.

L'indice 2 ou 3 indique le mode de désintégration en deux corps ou trois corps. Les deux derniers schémas peuvent apporter une contribution à la génération des mésons μ.

Nature de la composante pénétrante sous le sol. — Le rayonnement cosmique capté au niveau de la mer est donc un mélange de mésons π, K, μ et de nucléons (+ Y) associés à la composante molle : électrons et photons liés aux cascades nucléaires ou purement électromagnétiques.

Les premiers mètres de terre filtrent rapidement les nucléons et les mésons π ou K de l'atmosphère, à cause de leur faible vie moyenne et de leur interaction puissante avec la matière. Seuls subsistent les mésons μ et les particules secondaires qu'ils engendrent sous le sol : ces particules secondaires sont des électrons, des photons, des mésons et des nucléons eux-mêmes rapidement absorbés et qui sont donc « en équilibre » avec les mésons μ dits « primaires ».

L'identification de la composante pénétrante sous le sol avec les mésons μ est confirmée par diverses expériences (1).

1° La plupart des particules pénétrantes, détectées aux grandes profondeurs par la technique des compteurs de Geiger, sont en coïncidence temporelle avec des gerbes de l'air comportant au moins 400 électrons (8).

2° Le taux d'absorption des particules ionisantes observées sous 1 m de plomb placé à — 1 600 m d'eau est égal au taux d'absorption dans le roc (8).

3° L'excès positif des particules pénétrantes observées sous terre à — 50 m d'eau est égal à l'excès positif observé pour les mésons μ au niveau de la mer (dans un intervalle de moment $p\beta$ donné) (9).

4° La forme du spectre, la fréquence des mésons μ lents et des étoiles observées à — 20 ; — 30 ; — 60 m d'eau (32) et par nous-mêmes à — 300 ; — 580 ; — 1 280 m d'eau confirment cette identification.

Plan de travail. — Nous pouvons donc admettre que la composante pénétrante chargée aux grandes profondeurs est formée de mésons μ ou, plus généralement, de toute autre particule de Fermi-Dirac définie comme le méson μ par une vie moyenne élevée dans le système d'observation — et possédant comme lui une très faible interaction nucléaire.

Nous nous proposons d'étudier deux problèmes essentiels relatifs aux mésons μ sous terre.

A. Variation de l'intensité et de la loi de distribution de l'angle zénithal θ des mésons μ avec la profondeur.

B. Interaction des mésons μ avec la matière.

L'interprétation des équations de diffusion (13) (60) montre que la variation de l'intensité et des lois de distribution se rattache directe-

ment au mécanisme de production des mésons μ et à l'importance des deux types de filiation $\pi - \mu$ et $K - \mu$.

Le second problème est lié à l'interaction spécifique du champ de méson μ avec le champ nucléaire, au moment magnétique anormal des nucléons heurtés, et à la contribution des mésons π virtuels ou réels (42).

CHAPITRE PREMIER

Dispositif expérimental.

Coulage. Exposition. Développement des plaques photographiques nucléaires. — Nous avons utilisé la technique des émulsions nucléaires. Les émulsions Ilford G5, sensibles aux particules à charge unique extrêmement relativistes, conviennent parfaitement à l'étude de la composante pénétrante du rayonnement cosmique.

Coulage. — Afin d'éviter toute contamination pendant le transport, les émulsions reçues sous forme de « gel » sont coulées sur verre au laboratoire de base spécialement aménagé à la profondeur de — 1 280 m d'eau, niveau inférieur des mines de fer de May-sur-Orne (Société minière de Produits chimiques, siège de Saint-André).

Le degré hygrométrique est fixe et voisin de 45 p. 100 pendant l'exposition.

Exposition. — Les « chambres à émulsions » sont disposées horizontalement ou verticalement à trois profondeurs :

$$h_1 = - \ 300 \text{ m d'eau},$$
$$h_2 = - \ 580 \text{ m d'eau},$$
$$h_3 = - 1\,280 \text{ m d'eau}.$$

L'épaisseur des émulsions — 80 de 1 dm² au total pour les trois niveaux — varie entre 350 et 560 μ.

Les émulsions destinées aux mesures de longueurs et de distribution angulaire sont calibrées avant l'exposition et avant le développement. L'épaisseur e de ces plaques-témoins est estimée à 400 ± 10 microns. Le calcul du facteur de contraction après développement (2,3) permet de contrôler cette valeur.

Pendant les 4 mois d'exposition, les émulsions sont placées dans une protection de plomb de 40 cm × 40 cm × 40 cm. Cette enveloppe assure une garantie suffisante, mais non excessive, contre la radioactivité des mines (voir § 2). Aux trois niveaux h_1, h_2, h_3 les voûtes sont

constituées par un filon d'hématite de 20 m d'épaisseur. Les verticales d'exposition traversent d'autre part une couche homogène de schistes à calimènes de densité moyenne 2,9.

Développement. — Après 4 mois d'exposition, les plaques sont développées au laboratoire de base (— 1 280 m d'eau) par la méthode habituelle de température de Dilworth, Occhialini et Payne (24).

Contamination radioactive. — Toute étude du rayonnement cosmique sous terre doit être précédée d'une estimation au moins approximative de la composante purement radioactive. Dans le cas des émulsions Ilford G5 sensibles aux rayonnements α et β, son importance détermine les précautions à prendre au moment de l'exposition et de l'observation microscopique. Nous avons entrepris trois séries de mesures de contrôle.

Mesures dans la paroi rocheuse. — Deux compteurs de Geiger en parallèle reliés à un numéroteur Saphymo sont introduits dans un trou

TABLEAU I

Désignation rapportée au plan de la S. M. P. C.	Taux horaire à — 1 280 m d'eau				
	Hématite	Hématite carbonatée	Grès armoricain	Schiste à calimènes	Galerie d'exploitation
Cote 203. . .	8 540 ± 80	14 440 ± 100			11 700 ± 95
Cote 214. . .	8 520 ± 80	15 100 ± 110	10 840 ± 90		9 060 ± 80
Cote 233. . .		10 260 ± 150	30 280 ± 150	26 720 ± 140	12 680 ± 100
Laboratoire de base . . .	11 700 ± 95				
Rayonnement cosmique au niveau de la mer . . .	7 500 ± 80				

de forage spécialement creusé dans le roc. Le tableau I résume l'ensemble des taux de comptage enregistrés à — 1 280 m d'eau. Les autres niveaux h_1 et h_2 donnent des résultats analogues.

Mesures à l'aide de poudres. — Dans une autre série d'expériences (tableau II) nous avons relevé les taux de comptage donnés par les poudres recueillies au moment du forage et disposées autour des compteurs.

Les deux types de mesures concordent, sauf le cas du grès armoricain 214 : le trou de forage était trop voisin du filon d'hématite. Le taux observé dans le roc (10 840) correspond donc partiellement à l'hématite et partiellement au grès armoricain.

Tableau II

Nature de la poudre	Taux horaire	Taux horaire : bruit de fond
Hématite 203	832 ± 25	284 ± 45
Hématite carbonatée 203 .	1 064 ± 30	516 ± 50
Hématite 214	810 ± 25	262 ± 45
Grès 214.	1 980 ± 40	1 432 ± 60
Hématite carbonatée 233 .	1 012 ± 27	464 ± 47
Schiste 233.	1 348 ± 31	800 ± 51
Grès 233.	1 740 ± 36	1 192 ± 56
Bruit de fond.	548 ± 20	

Emulsions nucléaires C_2. ***Dosage en section polie*** (23) (39) (81). — Cette méthode permet de doser avec précision la radioactivité α. Une section plane de la roche à étudier est mise pendant 15 jours en contact avec de l'émulsion fraîchement coulée. Le nombre total de particules α émises à partir de la surface de l'émulsion caractérise la radioactivité totale de l'échantillon (uranium + thorium). Les inclusions radioactives importantes — de nature minérale ou organique — apparaissent immédiatement. On observe, dans l'hématite carbonatée, le schiste, les grès armoricain, des agglomérats de 100 à 200 particules α fortement

convergentes. L'hématite pure ne possède pas de centres radioactifs importants.

Les valeurs suivantes définissent la radioactivité totale :

Hématite 214	1,2 α/mm^2
Hématite carbonatée 214. . . .	3,4 »
Schiste 233	7,4 »
Grès 233	10,5 »

Le dosage séparé de l'uranium et du thorium est basé sur la répartition des parcours dans l'hypothèse de l'équilibre radioactif (Méthode de Mme I. Curie) (23).

Nous avons obtenu dans le cas de l'hématite carbonatée 214, analogue au minerai qui forme la voûte du laboratoire :

$$C^{U}/C_{Th} \approx 0{,}35.$$

Ces trois séries de mesures sont concordantes. Elles montrent que le minerai de fer est d'autant moins radioactif qu'il est plus pur, et qu'il importe de s'écarter autant que possible des zones de schiste et de grès.

Sensibilité des émulsions. Conservation des images latentes. — L'intensité verticale I_v du rayonnement cosmique, exprimée en nombre de particules incidentes, par centimètre carré, par seconde et par stéradian décroît rapidement lorsque la profondeur augmente. L'obtention d'un flux important de mésons μ impose donc de longues durées d'exposition (4 mois).

Ces délais prolongés risquent d'introduire une source d'erreurs dans les mesures de flux et d'ionisation, par l'atténuation ou même la disparition totale des trajectoires enregistrées au début de l'exposition. Le « fading » ou effacement de l'image latente photographique est une fonction complexe de la composition et du *p*H des émulsions (22) (81) de la dimension des grains, de l'énergie des particules incidentes, des conditions d'humidité et de température. La forte concentration en bromure d'argent réduit considérablement la détérioration des traces dans les émulsions Ilford G5 (22) (81). Le degré d'humidité que nous avons imposé (45 p. 100) et la constance de la température (18° C) favorisent la conservation intégrale des images (26).

Nous avons effectué plusieurs contrôles en prélevant au hasard trois plaques témoins, coulées, séchées et empaquetées hermétiquement à — 1 280 m d'eau. Ces plaques ont été exposées pendant un mois au Pic du Midi de Bigorre (43° latitude nord, 2 860 m). Après cette période l'une d'entre elles, T_1, a été immédiatement développée. Les deux autres, T_2 et T_3, ont été redescendues au laboratoire de base, puis développées après quatre nouveaux mois d'exposition sous terre.

Enfin, une autre plaque T_4 après quatre mois de séjour à — 1 280 m d'eau, a été exposée pendant un mois à 2 860 m et développée aussitôt.

Ces expériences préliminaires ont montré :

a) que les émulsions coulées, séchées, exposées dans les conditions définies au paragraphe 1, sont normalement sensibles aux particules relativistes : électrons de désintégration de mésons μ au repos ; paires d'électrons issues de la matérialisation de photons de grande énergie ;

b) que les fréquences de paires d'électrons relevées dans les émulsions T_1, T_2, T_3, T_4 concordent dans la limite des erreurs statistiques, et sont en accord avec les fréquences déterminées, également au Pic du Midi par Baroni, Cortini, Milone, Scarsi et Vanderhæghe (7). Soit :

$f_{T1} = 13 \pm 2{,}1$ paires d'électrons/mm³ pour 1 mois
$f_{T2} = 12{,}1 \pm 2$ » » »
$f_{T3} = 13{,}2 \pm 2{,}2$ » » »
$f_{T4} = 12{,}8 \pm 2{,}1$ » » »

Les émulsions T_2 et T_3 ont donc conservé, pendant les quatre mois d'exposition sous terre, et malgré les variations de température résultant des diverses manipulations, les images latentes enregistrées en altitude. L'intensité relative du rayonnement cosmique est trop faible à — 1 280 m d'eau pour affecter sérieusement les fréquences indiquées f_{T2} et f_{T3}.

Caractéristiques des émulsions. Ionisation. Diffusion coulombienne multiple. — L'identification de particules secondaires enregistrées par les émulsions nécessite une bonne définition du minimum d'ionisation pour chacune des plaques.

Densité de grains. — Le graphique 1 résume les mesures de densité de grains (plateau de Fermi d_0) dans les émulsions exposées aux niveaux h_1 et h_2. Les plaques « h_1 » et « h_3 » sont identiques. Le stade chaud du développement photographique a eté prolongé de 10 minutes pour les plaques « h_2 ». Les valeurs d_0 indiquées (en nombre de grains par 100 μ) sont des moyennes prises sur des électrons de paires faiblement inclinés par rapport au plan des émulsions et d'énergie cinétique supérieure à 100 MeV. Nous éliminons dans les comptages les portions de trajectoires ($\sim$ 20 microns) voisines de la surface et du fond des émulsions.

La densité de grains, pour le plateau de Fermi, est donc :

aux niveaux h_1 et h_3 : $d_0 \sim 33{,}3$ grains par 100 μ,
au niveau h_2 : $d_0 \sim 35{,}4$ grains par 100 μ.

Ces densités donnent une idée générale de l'ionisation dans nos émulsions. En réalité, pour toute mesure précise d'ionisation sur une

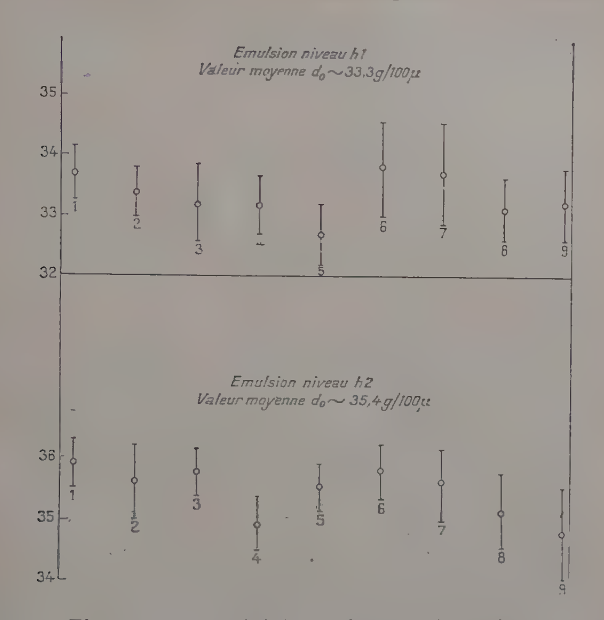


Fig. 1. — Densité de grains des émulsions (plateau de Fermi).
Valeurs moyennes prises sur des trajectoires d'électrons d'énergie supérieure à 100 MeV.

particule secondaire, nous procéderons à un étalonnage séparé sur une des traces voisines et de même inclinaison. Nous éviterons ainsi les erreurs dues aux fluctuations de densité d'une région à l'autre des plaques.

Les points du graphique 2 sont les nombres de grains comptés par intervalle de 1 000 microns, sur des électrons relativistes d'énergie inférieure à 5 MeV dans l'émulsion (h_1) n° 8.

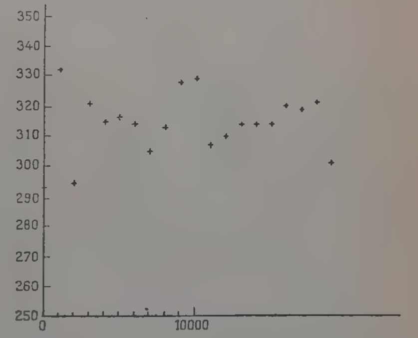


Fig. 2. — Taux de comptage par 1 000 microns pour des électrons d'énergie comprise entre 2 et 5 MeV, plaque h_1 n° 8 : $d \sim 31,4/100\ \mu$.

d minimum $\sim$ 31,4 grains/100 microns,
d_0/d min. $\sim$ 1,06.

Cette remontée d'ionisation voisine de 6 p. 100, et sensible dans toutes nos émulsions, est prévue par la théorie générale de la perte d'énergie

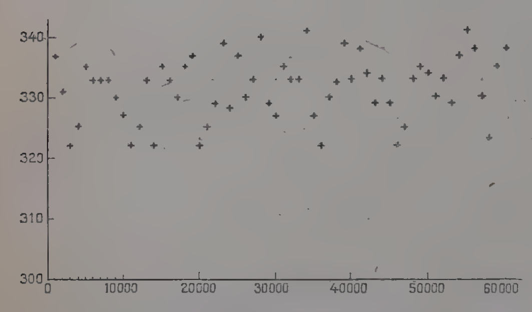


Fig. 3. — Fluctuation de la densité de grains sur des trajectoires d'électrons (E > 100 MeV) dans l'émulsion (h_1) n° 8.

par ionisation (28) (35) (65) (78) et par l'ensemble des données expérimentales (57).

Le graphique 3 donne les taux de comptage, toujours par intervalle de 1 000 µ, sur 20 électrons non visiblement associés, situés dans la même région, d'énergie cinétique supérieure à 100 MeV, et de longueur totale *60 000 microns*. La constance de l'ionisation sur 20 trajectoires prises au hasard apporte un argument supplémentaire en faveur d'une conservation normale des images latentes.

Densité de lacunes. Distribution des longueurs de lacunes. — Nous considérons comme lacune toute interruption de la trajectoire visible dans les conditions normales d'observation, objectif 100, oculaire 12 Leitz (41) (48).

Le graphique 4 représente en coordonnées semi-logarithmiques la distribution intégrale des longueurs de lacunes pour des traces au

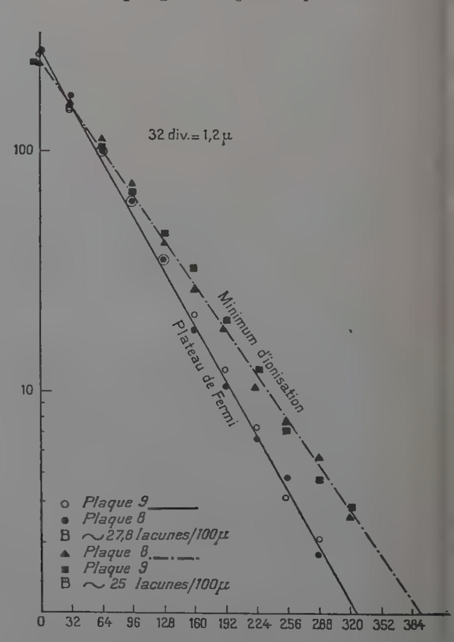


Fig. 4. — Distribution intégrale des longueurs de lacunes ; longueurs des lacunes en divisions du micromètre oculaire.

minimum d'ionisation et au plateau de Fermi, dans deux plaques du niveau h_1 (n°s 8 et 9).

O'Ceallaigh a montré (51) que pour une ionisation à peu près constante, la distribution des longueurs de lacunes est exponentielle.

L'exposant : $$g = \frac{1}{l_2 - l_1} \cdot \text{Log}_e \left[\frac{H_1}{H_2}\right]$$

(où $H_{1,2}$ est le nombre de lacunes de longueur supérieure à $l_{1,2}$) est presque proportionnel à la vitesse de perte d'énergie des particules ionisantes dans les cristaux de bromure d'argent qu'elles traversent (30).

Nous trouvons :

$g_{minimum} = 380$/mm, pour B = 25 lacunes par 100 microns ;
g_0 (plateau) = 470/mm, pour B = 27.8 lacunes par 100 microns.

Diffusion coulombienne multiple. — Les mesures d'étalonnage sur les protons en fin de parcours dans nos émulsions nous donnent une première valeur de la constante de diffusion, soit :

$$k \sim 26 \pm 4.$$

Dans toutes les estimations d'énergies relatives aux particules secondaires suffisamment éloignées de la fin de parcours, nous adoptons la méthode standard recommandée par le congrès de Varenne (75).

$\bar{\alpha}$: valeur arithmétique moyenne de l'angle de déviation mesuré par la méthode sagittale — avec coupure à quatre fois la valeur moyenne — et élimination du bruit de fond entre deux longueurs de cellules différentes :

$$k = 26{,}0 \frac{\text{degrés} \times \text{MeV}}{(100\ \mu)^{1/2}} \ (33).$$

Cette standardisation entraîne une erreur additionnelle de 8 p. 100 (75).

CHAPITRE II

Intensité et distribution angulaire des mésons μ aux grandes profondeurs.

Méthode de mesure. — La composante pénétrante détectée sous le sol est un rayonnement à symétrie cylindrique. Cette symétrie cylindrique résulte de l'interprétation des équations classiques de diffusion. Elle est confirmée par une analyse rapide des données expérimentales.

Si θ représente l'angle zénithal d'une particule cosmique, il est possible de décrire la loi de distribution angulaire par une expression en $I_v . \cos^n \theta$, et de déterminer la probabilité $G(n\ ;\ \theta_1, \theta_2, \ldots, \theta_p)$ d'une

complexion expérimentale : $\theta_1, \theta_2, \ldots, \theta_p$, compte tenu du dispositif géométrique utilisé. Nous avons précisé (Comptes rendus du Congrès de l'Association française pour l'Avancement des Sciences, Caen, juillet 1955) les développements analytiques qui permettent l'application de la méthode du maximum de vraisemblance (2-40) à la détermination de l'exposant η le mieux adapté ; η est solution de l'équation :

$$\left\{ \partial \operatorname{Log} G / \partial n \right\} = 0 \qquad n = \eta.$$

Plaques horizontales :

$$\eta = -2 - \left\{ p \Big/ \sum_{j=1}^{p} \operatorname{Log} \cos \theta_j \right\}$$

L'intensité verticale I_v, exprimée en nombre de particules, par centimètre carré, par seconde, par stéradian, est donnée par :

$$I_v = \left\{ (\eta + 2)/2\pi ST \right\} . p.$$

T est la durée d'exposition en secondes. Les p particules ont leur point d'impact sur la surface horizontale S.

Plaques verticales. — η est solution de l'équation transcendante :

$$p/2 \left\{ \Psi\left(\frac{n}{2} + 1\right) - \Psi\left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}\right) \right\} + \frac{p}{n+2} + \sum_{j=1}^{p} \operatorname{Log} \cos \theta_j = 0,$$

où Ψ est la dérivée logarithmique de la fonction Γ :

$$I_v = \left\{ (\eta + 2)/2\sqrt{\pi} . S . T \right\} . \frac{\Gamma(\eta/2 + 1)}{\Gamma(\eta/2 + \frac{1}{2})} . p.$$

Résultats expérimentaux. — Les valeurs expérimentales que nous indiquons sont relatives à la composante pénétrante et à la fraction de la composante molle non résoluble par rapport à la composante pénétrante. Les études théoriques sur le nombre d'électrons en équilibre avec les mésons μ donnent une valeur approchée de cette fraction non résoluble expérimentalement (36) (37).

Au niveau $h_1 = -300$ m d'eau. — Nous avons retenu 1 401 particules ionisantes relativistes pour une surface horizontale d'observation $S = 2$ cm². La méthode du maximum de vraisemblance donne :

$\eta = 1{,}71 \pm 0{,}08$,
$I_v = (4{,}0 \pm 0{,}1) . 10^{-5}$ particules/cm²/seconde/stérad.

Au niveau $h_2 = -$ ***580 m d'eau.*** — Plaques verticales. — $p = 795$ pour $S = 13{,}2$ cm² :

$\eta = 2{,}12 \pm 0{,}15$,
$I_v = (0{,}78 \pm 0{,}03) . 10^{-5}$ particules/cm²/seconde stérad.

Plaques horizontales. — $p = 989$ pour $S = 8$ cm² :

$\eta = 2{,}04 \pm 0{,}11$,
$I_v = (0{,}77 \pm 0{,}03) . 10^{-5}$ particules/cm²/seconde/stérad.

Les valeurs moyennes pondérées sont. pour ces deux séries de mesures indépendantes :

$\eta = 2{,}07 \pm 0{,}08$,
$I_v = 0{,}78 \pm 0{,}02$.

Au niveau $h_3 = -$ ***1 280 m d'eau.*** — Plaques horizontales. — $p = 540$ pour $S = 44$ cm² :

$\eta = 2{,}61 \pm 0{,}20$,
$I_v = (0{,}86 \pm 0{,}06) . 10^{-6}$ particules/cm²/seconde/stérad.

Note. — L'étude d'un nombre limité de particules est liée à la nécessité d'effectuer une observation contrôlée et d'éliminer la composante molle par des mesures de diffusion coulombienne multiple. Il faut donc réaliser un compromis entre l'erreur statistique et les erreurs expérimentales.

Influence des conditions expérimentales sur la détermination de l'exposant η. — L'ensemble des valeurs expérimentales θ_i observées et mesurées dans les émulsions ne représente pas directement la complexion des angles au zénith réels x_i, rapportés par exemple au point d'origine des mésons μ. Les données théoriques relatives à la filiation des mésons μ par les mésons π et les mésons K conduisent à une loi de probabilité $G'(n\,;\,x_1 \ldots x_p) \equiv G'(n\,;\,x_i)$. Les angles θ_i déterminés par l'expérience — et perturbés par la diffusion coulombienne multiple dans l'atmosphère, la roche et le système détecteur, par la distorsion des émulsions et les erreurs de mesures — sont répartis au voisinage des x_i réels suivant une loi de Gauss d'écart type σ :

$$g(x_i\,;\,\theta_i)d\theta_i = (2\pi)^{-p/2} . \prod_{j=1}^{p} \sigma_j^{-1} . \exp . -(\theta_j - x_j)/2\sigma_j^2 . d\theta_j$$

de sorte que la fonction G correspondant à la complexion observée devient :

$$(2) \quad G(n\,;\,\theta_1 \ldots \theta_p) \equiv G(n\,;\,\theta_i) = \int \ldots \int G'(n\,;\,x_i) . g(x_i\,;\,\theta_i) . dx_i .$$

Nous supposons que $g(x_i\,;\,\theta_i)$, considérée comme fonction de x varie très vite au voisinage de θ_i, tandis que $G(n\,;\,x_i)$ varie lentement dans la même région. Pour σ^2 faible, la méthode du maximum de vraisemblance détermine l'exposant n relatif à la filiation des mésons μ, par l'équation résolvante :

$$\left\{ \partial G'/\partial n + \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{p}\sigma_j^2 . \partial^3 G'/\partial n . \partial\theta_j^2 \right\}_{n=\gamma_1} = 0.$$

Pour $\sigma^2 = 0$ on retrouverait évidemment les résultats du paragraphe 1. L'étude de l'équation précédente montre que les fluctuations sur n deviennent très grandes lorsque σ^2 est élevé ; et comme σ^2 croît rapidement avec la distorsion, il est essentiel de sélectionner les régions à faible distorsion avant d'entreprendre les mesures d'angles au zénith. Pour une distorsion spécifique de 75 covans :

$$\sigma^2_{\text{distorsion, diffusion multiple, erreurs de mesures}}$$

est voisin de 2.10^{-4}.

Relation parcours-énergie des mésons μ sous le sol. — Les pertes d'énergie des mésons μ sous le sol résultent :

d'interactions purement électromagnétiques avec les atomes de la substance traversée : Ionisation. Emission d'électrons de recul. Radiation de Cerenkow. Rayonnement de freinage ou « Bremsstrahlung ». Création directe de paires négaton-positon ;

d'interactions nucléaires. — Création d'étoiles. Les méthodes d'analyse développées aux références (8) (13) (32) (36) (37) (68) reposent sur les mêmes notions fondamentales et conduisent à une expression de la perte totale d'énergie de la forme :

$$\left(-\frac{dE}{dh}\right)_T = a + b \operatorname{Log}(W/m_\mu c^2) + cE.$$

Dans la construction de la courbe parcours-énergie (fig. 5) obtenue par intégration de $\left(-\frac{dE}{dh}\right)_T$, nous utilisons les paramètres de Barrett, Bollinger, Cocconi, Eisenberg et Greisen, modifiés pour un Z moyen de 11,3.

Les imprécisions relatives aux défauts d'homogénéité du terrain et aux paramètres qui décrivent notamment la perte d'énergie par rayonnement de freinage, création directe de paires ou d'étoiles (terme en cE) introduisent une erreur de quelques pour 100.

Le graphique est tracé en coordonnées doublement logarithmiques

La courbe parcours-énergie indique l'énergie minimum que doit avoir un méson μ pour atteindre verticalement la profondeur h.

Composante molle. — Hayakawa et Tomonaga (36) ont calculé la fréquence d'électrons créés par les mésons μ d'énergie E_μ au cours des interactions électromagnétiques résumées au paragraphe précédent.

Les expériences de Ehmert (25), Wilson (79) et de Kessler et Maze (44) (45) confirment dans leur ensemble les bases théoriques de ces estimations.

Les observations réalisées dans nos émulsions sur la variation, avec la profondeur, de la fréquence relative des paires d'électrons et des triplets, appuient qualitativement ces lois de variation.

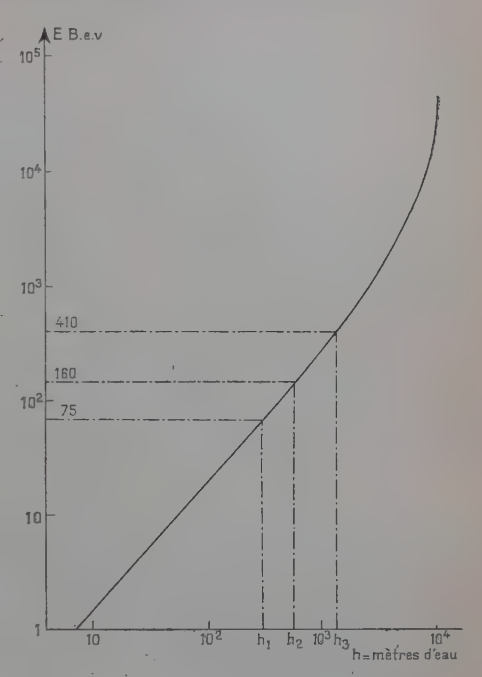


Fig. 5. — Courbe parcours-énergie de mésons μ sous le sol.

$$\left[-\frac{dE}{dh}\right]_{\text{totale}} = a + b \log \frac{W}{m_\mu c^2} + cE.$$

$a = 1{,}98.10^6$ eV/cm²/g,
$b = 0{,}08.10^6$ eV/cm²/g,
$c = 3{,}65.10^6$ eV/cm²/g,

$$W = \frac{E^2}{E + m_\mu^2 c^2/2m_e}.$$

Toutefois les mesures récentes que nous avons faites par ailleurs (5) sur les triplets émis suivant une branche de paire d'électrons (expérience en grande altitude) indiquent un écart possible de quelques pour 100 par rapport à la section efficace de création de paires définie par Bhabba. L'approximation de Born introduit une erreur lorsque les électrons produits sont de faible énergie [1].

(1) Dans une récente note à l'Académie des Sciences (M. et L. Avan, 18 juin 1956) nous avons indiqué les sections efficaces de création directe de paires par les mésons μ sous terre soit 0 à — 300 mètres d'eau :

$$\sigma = (0{,}72 \pm 0{,}16).\ 10^{-25}\ \text{cm}^2 \text{ par noyau d'émulsion ;}$$

à — 580 mètres d'eau :

$$\sigma = (0{,}92 \pm 0{,}22).\ 10^{-25}\ \text{cm}^2.$$

L'élimination de la fraction de composante molle « non résoluble » par cette méthode théorique entache donc d'une légère erreur le calcul de l'Intensité verticale du rayonnement.

Plaques horizontales. — Les électrons éliminés expérimentalement sont spécialement les électrons à grand angle zénithal θ, ou à faible énergie cinétique. La présence de la fraction non identifiée des électrons dans un angle zénithal faible, tend à faire croître l'exposant de la loi de distribution. Mais cette fraction électronique subit une diffusion coulombienne multiple dans le plomb, qui provoque une diminution de l'exposant η. Pour une énergie cinétique moyenne de 200 MeV, la méthode du paragraphe 4 donne une variation de 2 p. 100. Les deux types de fluctuations se compensent à 1 p. 100 près, et l'erreur résultante sur η est de toute façon très faible.

Plaques verticales. — Les deux effets s'ajoutent puisque nous retenons dans la fraction non résoluble des électrons de grand angle zénithal ; mais la proportion d'électrons non identifiés est plus faible dans ce cas, et l'erreur sur η est voisine de 2 p. 100.

Intensité et distribution angulaire de la composante pénétrante. — Le tableau III, p. 18, donne, pour les trois niveaux h_1, h_2, h_3, les valeurs corrigées de l'intensité verticale I_v^* des mésons μ relativistes et de l'exposant η^* de la loi de distribution angulaire.

(Dans toute la suite, l'astérisque précise que I_v^* et η^* sont les valeurs *corrigées*, relatives aux seuls mésons μ).

Filiation des mésons μ relativistes. — L'interprétation des équations de diffusion (8) (13((60) (61) montre que :

$$\Delta = (-\partial \operatorname{Log} I^*/\partial \operatorname{Log} h) - (\partial \operatorname{Log} I^*/\partial \operatorname{Log} \cos\theta) = m^* - \eta^*$$

caractérise le type de filiation des mésons μ (désintégration $\pi - \mu$ ou $K - \mu$ par exemple) et les lois de propagation dans l'atmosphère des diverses composantes nucléoniques et mésoniques.

L'établissement des équations de propagation repose sur quelques hypothèses simples résumées par Budini et Molière (13) :

a) Les spectres de création sont homogènes, spectres dits « de Bremsstrahlung » : si le spectre du rayonnement primaire obéit à une loi de puissance en E^{-w}, le spectre secondaire suit également une loi de puissance.

b) Le mécanisme des développements en cascade conduit à une absorption exponentielle dans l'atmosphère.

c) On peut négliger, en première approximation, les déviations angulaires des secondaires par rapport aux primaires (52). Les données expérimentales aux très grandes énergies justifient ces hypothèses

TABLEAU III

Profondeurs en mètres d'eau	I_v Nombre de mésons par centimètre carré par seconde par stéradian	n^*	Δ exp $= m^* - n^*$	$\pi - \mu$ (filiation exclusive) avec correction $\mu - e$	Filiation exclusive $K - \mu 2$	Hypothèse de Fermi 50 p. 100 π 50 p. 100 K	π : 80 p. 100 K : 20 p. 100
$h_1 = -300$ May-sur-Orne	$(3,80 \pm 0,17).10^{-5}$	$1,73 \pm 0,10$	$0,77 \pm 0,20$	0,60	0,10	0,42	0,53
$h_2 = -580$ May-sur-Orne	$(0,73 \pm 0,04).10^{-5}$	$2,09 \pm 0,09$	$0,69 \pm 0,22$	0,77	0,33	0,57	0,70
$h_3 = -1\,280$ May-sur-Orne	$(0,80 \pm 0,06).10^{-6}$	$2,63 \pm 0,22$	$0,86 \pm 0,40$	0,90	0,55	0,73	0,84
$h_4 = -1\,574$ Ithaca (réf. 7)	$(3,25 \pm 0,05).10^{-7}$	$3,06 \pm 0,10$	$0,7 \pm 0,3$	0,92	0,57	0,75	0,85
$h_5 = -1\,840$ Ithaca	$(1,91 \pm 0,04).10^{-7}$	$3,13 \pm 0,17$	$0,73 \pm 0,30$	0,94	0,66	0,81	0,89

asymptotiques. Si la composante pénétrante détectée aux grandes profondeurs était créée directement par des rayons cosmiques primaires à distribution isotropique, et si elle parvenait au sous-sol sans désintégration, la distribution angulaire, pour une énergie cinétique donnée, serait elle-même isotropique. L'intensité du rayonnement pénétrant à la profondeur h et dans la direction θ serait égale à l'intensité verticale à la profondeur $h/\cos\theta$. On aurait $m^* = \eta^*$ pour des mêmes valeurs de $h/\cos\theta$. L'intensité ne dépendrait que de la quantité de matière traversée — $\Delta = 0$.

I^* serait fonction de $h/\cos\theta$: $I^* = I^*(h/\cos\theta)$.

En réalité les mésons μ sont issus de particules à forte interaction nucléaire (mésons π, mésons K...). La probabilité pour un méson π par exemple de se désintégrer en un méson μ, au lieu de disparaître par absorption nucléaire, croît avec l'angle zénithal : l'absorption nucléaire décroît lorsque le méson π traverse une couche atmosphérique de densité moyenne plus faible, et le nombre de mésons μ relativistes engendrés par les mésons π croît avec θ.

D'autre part, les mésons μ ont une vie moyenne limitée, et leur probabilité de désintégration $\mu \to e + 2\nu$ croît avec l'angle zénithal.

$\Delta = m^* - \eta^*$ dépend de deux coefficients :

— un coefficient positif : δ, fonction du modèle exact de création des mésons μ et qui décrit la compétition entre l'absorption nucléaire et la désintégration des mésons π ou K. δ dépend de l'importance relative des filiations $\pi - \mu$ ou $K - \mu$, des vies moyennes et des libres parcours des mésons π ou K et de leurs primaires, du type de désintégration — en deux corps ou en trois corps — qui donne naissance aux mésons μ,

— un coefficient négatif $\delta'_{(\mu - e)}$, caractéristique de la désintégration spontanée des mésons μ eux-mêmes :

$$\Delta = \delta_{\pi - \mu \text{ (ou } K - \mu)} - \delta'_{\mu - e}.$$

Le réseau de courbes de la figure 6 se rapporte aux types de filiation possibles. La courbe en pointillés ($\pi - \mu$ sans correction $\mu - e$) et la courbe b sont celles de Barrett, Bollinger, Cocconi, Eisenberg et Greisen. Dans le tracé de la courbe a (filiation $K - \mu_2$ exclusive) nous avons tenu compte des données récentes relatives aux mésons lourds : désintégration en deux corps, vie moyenne voisine de $0{,}9 \cdot 10^{-8}$ seconde. Les libres parcours λ_π, λ_K et λ_p des mésons π, des mésons K et des protons sont supposés du même ordre de grandeur. Δ ne dépend que faiblement (34) de l'exposant s du spectre de production des mésons dans les collisions nucléaires (spectre différentiel en $E^{-(s+1)}$).

Les divers pourcentages ont été obtenus par l'association des lois de probabilité correspondant aux types fondamentaux $\pi - \mu$:

$$\eta_{\pi-\mu} = -2 - \left\{ p \Big/ \sum_{j=1}^{p} \text{Log} \cos \theta_j^{(\pi-\mu)} \right\}$$

et $K - \mu_2$:

$$\eta\eta_{K-\mu_2} = -2 - \left\{ p \Big/ \sum_{j=1}^{p} \text{Log} \cos \theta_j^{(K-\mu_2)} \right\}$$

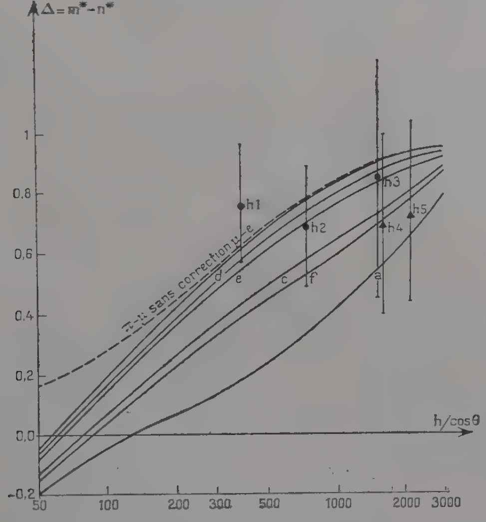


Fig. 6. — Filiation des mésons μ relativistes enregistrés aux grandes profondeurs.

a	filiation $K - \mu$	*d*	10 p. 100 $k - \mu$, 90 p. 100 $\pi - \mu$,
b	filiation $\pi - \mu$	*e*	20 p. 100 $k - \mu$, 80 p. 100 $\pi - \mu$,
c	50 p. 100 $k - \mu$, 50 p. 100 $\pi - \mu$	*f*	60 p. 100 $k - \mu$, 40 p. 100 $\pi - \mu$,

h en mètres d'eau.

Conclusions. — 1° A — 300 m d'eau, le point expérimental exclut une participation importante des mésons K à la génération des mésons μ d'énergie moyenne comprise entre 150 et 200 B. e. v. (6).

Cette conclusion essentielle subsiste même lorsqu'on fait varier légèrement les paramètres qui entrent dans l'expression de Δ(s ou $\lambda_{\pi,K}$) et

n'est pas influencée par le type de désintégration — en deux corps ou en trois corps — des mésons K.

2° Aux énergies supérieures, les valeurs expérimentales ne sont pas incompatibles avec une filiation exclusive $\pi - \mu$, bien que leur loi générale de variation (h_2, h_3, h_4, h_5) ne s'oppose pas non plus, dans la limite de la précision statistique, à une co-production $\pi - \mu$, $K - \mu$.

Le 4e et le 5e points (notés h_4 et h_5 sur la figure 8) se rapportent aux expériences de Barrett, Bollinger, Cocconi, Eisenberg, Greisen, dans les mines d'Ithaca (Technique des Compteurs).

3° $\Delta = m^* - \gamma^*$ ne dépend pas d'une façon assez sensible du type de production K_{μ_2} ou K_{μ_3}, lorsque la proportion $K - \mu$ est inférieure à la proportion $\pi - \mu$, pour que les valeurs expérimentales soient une preuve en faveur de l'un ou l'autre type.

Nous avons choisi les paramètres de la filiation $K - \mu_2$ à cause de la similitude des désintégrations $\pi - \mu$ et $K - \mu_2$.

Nous pensons qu'il peut être intéressant de poursuivre les expériences dans ce domaine, et tout particulièrement au niveau h_3 et au voisinage du niveau h_3, ce qui permettrait de définir une valeur précise de l'exposant :

$$m^* = \partial \text{ Log } I^* / \text{ Log } h$$

actuellement déduit de l'ensemble des expériences sous terre.

Enfin nous ne pouvons exclure l'existence d'autres particules lourdes — actuellement inconnues — elles-mêmes susceptibles de participer à la génération des mésons μ qui nous parviennent aux grandes profondeurs.

CHAPITRE III

Interactions nucléaires des mésons μ.

Données expérimentales. — Le méson μ est une particule essentiellement coulombienne. Nous avons résumé, au chapitre II, les interactions électromagnétiques qui accompagnent sa propagation et justifient son appellation d'électron lourd (45).

Le couplage des mésons μ avec le noyau est faible (les constantes de couplage étant du même ordre de grandeur que la constante d'interaction β (27)). Les interactions nucléaires des mésons μ sont donc normalement rares.

La technique des chambres à émulsions présente l'avantage de localiser les interactions créées par les mésons μ (Etoiles), et de mettre en évidence la distribution angulaire et énergétique des particules secondaires issues de ces désintégrations.

Les émulsions horizontales offrent au rayonnement pénétrant une surface efficace élevée, et permettent donc d'enregistrer un flux appréciable de particules : au total près de *80 000 mésons* μ pour les niveaux h_1 et h_2. L'importance de la longueur totale de trajectoires dans un assemblage de 9 émulsions augmente la probabilité de détection d'un phénomène nucléaire.

Enfin pour des dispositifs géométriques et des conditions d'exposition identiques, la variation avec la profondeur h, du nombre de particules secondaires isolées provenant d'interactions nucléaires dans l'enceinte de protection de plomb, est une fonction simple de la variation de la section efficace des mésons μ avec l'énergie moyenne.

Nous avons identifié les secondaires à partir des méthodes habituelles.

Ionisation (densité de grains, comptages lacunaires).

Parcours résiduel (et variation de l'ionisation en fonction du parcours).

Diffusion coulombienne multiple : méthode de sagittale ; valeurs arithmétiques moyennes de l'angle de déviation avec coupure ; $K = 26$.

Fréquence des étoiles aux trois niveaux. — $h_1 = -$ ***300 m d'eau. Plaques horizontales.*** — Pour $p = (67\,000 \pm 2\,000)$ mésons μ relativistes, d'énergie moyenne voisine de 85 B. e. v. et traversant 9 émulsions, nous avons observé 8 étoiles.

S'il existe une particule relativiste, originaire du centre de l'étoile et située dans l'hémisphère supérieur (angle zénithal positif) nous conviendrons de la considérer comme primaire de l'étoile (32). La classification des étoiles suivant la nature du primaire — neutre ou chargé — est strictement phénoménologique.

Cinq étoiles enregistrées dans les émulsions du niveau h_1 sont des étoiles « à primaire chargé ». Les trois autres étoiles sont dites « à primaire neutre ».

Plusieurs remarques s'imposent :

— Les étoiles engendrées dans le verre, et dont toutes les branches seraient courtes, échapperaient à l'observation si aucune branche n'atteignait l'émulsion. Toutefois, la probabilité d'un tel événement doit être faible : le parcours moyen des protons secondaires détectés par l'ensemble des 9 émulsions h_1 est voisin de 8 000 microns ; d'autre part, les 8 étoiles retenues ont en moyenne 2 branches grises dont la trajectoire observée est supérieure à 6 000 microns.

— L'identification séparée des primaires d'étoiles est impossible. Les énergies moyennes sont trop élevées et les longueurs utilisables en général trop faibles (angle zénithal petit), pour que les mesures de diffusion coulombienne multiple permettent de distinguer un proton, d'un méson π ou d'un méson μ relativiste. De toute façon, cette identi-

fication n'est pas possible si l'angle moyen de diffusion $\bar{\alpha}$ est inférieur à 0°02 par 100 microns (14). Nous pouvons seulement affirmer que les primaires d'étoiles sont : soit des mésons μ relativistes en provenance directe de l'atmosphère,

— soit des photons, des mésons π ou des nucléons eux-mêmes secondaires de mésons μ, et en équilibre avec la composante pénétrante (leur libre parcours est en effet très inférieur à celui des mésons μ). Nous tiendrons compte de leur contribution dans le calcul de la section efficace d'interaction spécifique des mésons μ.

$h_2 = -$ ***580 m d'eau. Plaques horizontales.*** — Pour $p = (12\,000 \pm 400)$ mésons μ relativistes, nous avons enregistrés 3 étoiles (dont 2 à « primaire chargé »). L'énergie moyenne des mésons μ qui arrivent verticalement au niveau h_2 est $\sim$ 160 B. e. v.

Afin d'augmenter le poids statistique de nos résultats, nous groupons les données expérimentales des 2 niveaux h_1 et h_2. Dans le calcul de la section efficace, les 11 étoiles sont donc reliées aux 79 000 mésons μ d'énergie moyenne voisine de 100 B. e. v., et aux secondaires relativistes en équilibre avec les mésons μ.

$h_3 = -$***1280 m d'eau. Plaques horizontales et verticales.*** — Le nombre total de mésons μ incidents est trop faible pour donner un taux appréciable d'interactions. Nous n'avons observé aucune interaction dans les 9 émulsions horizontales, ni dans les 40 plaques exposées verticalement pendant également 4 mois. Ces 40 plaques exposées en h_3 étaient insuffisamment protégées pour permettre une mesure du flux des particules relativistes. Mais les désintégrations ne peuvent échapper à l'observation.

Particules secondaires isolées. — ***Au niveau*** h_1. — Nous avons observé 50 protons, deutons, tritons ou particules α issus de désintégrations créées dans l'enceinte de protection (ces particules peuvent englober quelques protons de la réaction $n - p$).

Il est intéressant de comparer le nombre de protons isolés sous le sol, au nombre total d'étoiles — environ 7 protons isolés pour 1 étoile — avec les valeurs données par Morand, Cuer, Edmont et Moucharafieh (49) : 12 protons pour 1 étoile (au niveau de la mer) et Perkins (56) : 30 protons pour 1 étoile.

L'histogramme (fig. 7) représente la distribution expérimentale des angles au zénith des protons isolés. Les valeurs positives de θ correspondent aux protons orientés vers l'hémisphère inférieur, les valeurs négatives aux protons orientés vers l'hémisphère supérieur. La distribution observée, étant données les dimensions du bloc d'émulsions : 10 cm × 10 cm × 2 cm est compatible en première approximation avec

une répartition isotropique caractérisant les particules « d'évaporation ». Nous devons noter que cet histogramme ne concerne que les protons dont l'ionisation est voisine ou supérieure à 1,5 fois la valeur au pla-

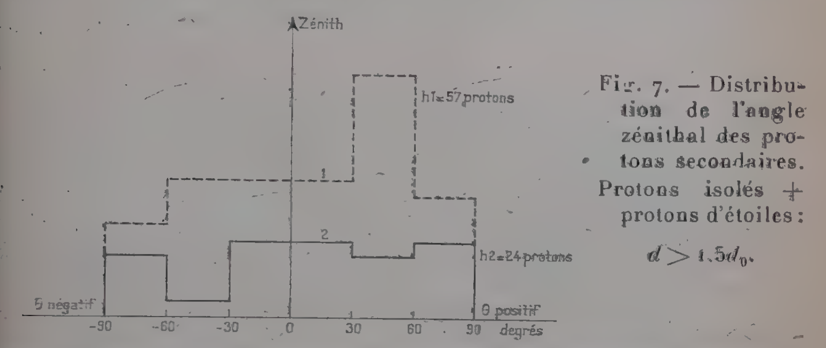


Fig. 7. — Distribution de l'angle zénithal des protons secondaires. Protons isolés + protons d'étoiles : $d > 1{,}5 d_0$.

teau — à l'exclusion des protons relativistes non résolubles par rapport aux mésons μ.

La figure suivante donne, en coordonnées doublement logarithmiques, le spectre intégral des protons aux niveaux h_1 et h_2. Les valeurs sont normalisées par rapport au niveau h_1 (fig. 8).

Nous avons identifié 19 mésons π isolés ou issus d'étoiles : 7 d'entre eux se désintègrent au repos ($\pi - \mu - e$) ; 3 subissent une diffusion nucléaire. Les 9 autres ont été déterminés par ionisation — diffusion multiple. Nous n'avons pas retenu dans cette série les particules à angle zénithal faible, pour lesquelles les estimations d'ionisation et de diffusion risquent d'être erronées. L'histogramme de la figure 9 décrit donc essentiellement la répartition des mésons π d'angle zénithal supérieur à 30° — à l'exception d'un méson π reconnu par désintégration $\pi - \mu - e$, et d'un autre identifié par diffusion nucléaire. La parfaite symétrie de la distribution en θ (10 mésons π viennent de l'hémisphère supérieur et 9 de l'hémisphère inférieur) concorde avec les observations de George et Evans à — 60 m d'eau (32) et montre que ces mésons π, comme les protons, proviennent d'interactions locales.

En plus des 7 mésons μ de $\pi - \mu - e$, 13 mésons μ lents s'arrêtent dans les émulsions. L'un d'eux crée une petite étoile à 4 branches noires. Un autre est capturé.

Enfin nous avons relevé 12 protons que nous attribuons à la réaction $n - p$, et dont le parcours varie de 65 à 6 000 microns. L'origine et la fin de parcours de ces protons sont visibles dans les émulsions.

Au niveau h_2. — Plaques horizontales. — Les émulsions horizontales exposées à — 580 m d'eau ont enregistré, en plus des trois étoiles déjà signalées : 17 protons, deutons ou particules α (1 particule α) identifiés par ionisation — parcours résiduel — diffusion, 4 mésons π,

4 particules non identifiées et 4 protons de la réaction $n - p$. Aucun méson π n'arrive au repos dans les émulsions. Un seul se désintègre dans le verre.

Les histogrammes précédents montrent que la répartition angulaire et le spectre intégral des secondaires ne varient pas sensiblement avec la profondeur.

Section efficace expérimentale d'interaction des mésons μ. — ***Définition de la section efficace*** (42). — L'ensemble des expériences sur les interactions de mésons μ montre que leur libre parcours moyen dans le noyau est très élevé. La fraction d'énergie transférée par le méson μ au noyau est généralement faible. Les travaux de Cocconi (17) confirment l'indépendance de la section efficace par nucléon, par rapport à la nature de la substance traversée. La section efficace étendue au noyau entier apparaît donc comme la somme des sections efficaces relatives aux nucléons individuels.

Nous exprimerons la section efficace d'interaction des mésons μ en unités de 10^{-30} cm^2 par nucléon, c'est-à-dire en *microbarns par nucléon*.

Rôle des particules secondaires. Méthode d'Hayakawa (37). — Les interactions de mésons μ avec la matière provoquent l'émission d'une composante électro-photonique, de mésons π et de nucléons.

Les intensités secondaires en fraction de I_μ — intensité des mésons μ — sont :

$$I_\gamma = \alpha_\gamma . I_\mu ; \qquad I_\pi = \alpha_\pi . I_\mu ; \qquad I_N = \alpha_N . I.$$

$\alpha_{\gamma,\pi,N}$ sont les proportions de photons, de mésons π et de nucléons en équilibre avec les mésons $\mu . \alpha_\mu = 1$. L'intensité totale des particules responsables de la formation des étoiles aux grandes profondeurs est donc :

$$I = I_\mu + I_\gamma + I_\pi + I_N.$$

Soit :

$$I = \sum_i \alpha_i I_\mu \qquad \text{avec} \qquad \alpha_\mu = 1.$$

La fréquence des désintégrations nucléaires dans un absorbant de masse M est :

$$\mathcal{F} = N_0 . M . I_\mu . (\Sigma \alpha_i \sigma_i).$$

— N_0 : nombre d'Avogadro.
— σ_i : section efficace par nucléon de la composante envisagée.

Détermination expérimentale de $\Sigma \alpha_i . \sigma_i = \frac{\mathcal{F}}{N_0 . M . I}$. — Les *11 étoiles*

Fig. 8. — Spectre intégral des protons.

Protons isolés + protons d'étoiles.

——— à -300 m d'eau ------ à -580 m d'eau

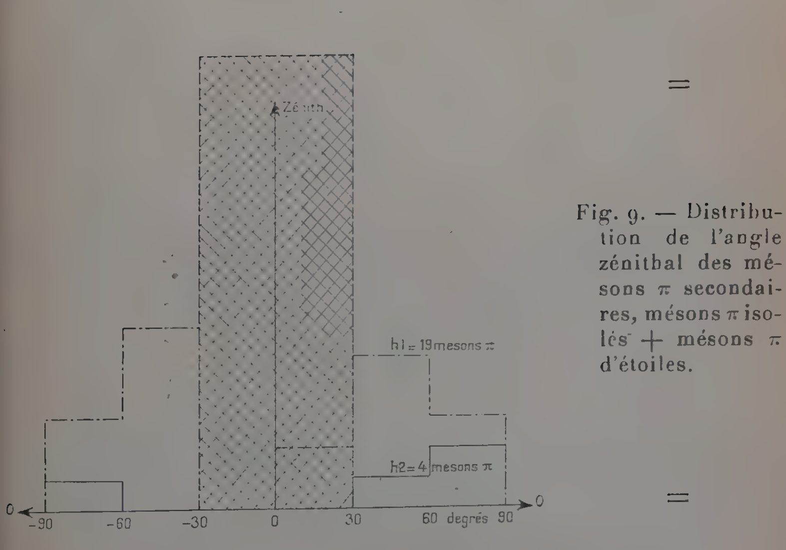


Fig. 9. — Distribution de l'angle zénithal des mésons π secondaires, mésons π isolés + mésons π d'étoiles.

des niveaux h_1 et h_2 observées pour un parcours total — calculé par extrapolation — *de 450 m d'émulsion* et de *1 175 m de verre* correspondent à une section efficace : $\Sigma\overline{x_i\sigma_i} = 40{,}5$ microbarns.

L'utilisation de la méthode d'Annis Cheston et Primakoff suivant le schéma de Block King et Wada conduirait à une valeur du libre parcours moyen légèrement supérieure à la valeur obtenue en divisant λ, le parcours total des mésons μ, par le nombre d'événements :

$$\bar{\lambda} = Y/n.$$

Supposons que toutes les étoiles soient caractérisées par le même libre parcours moyen λ. Nous ne faisons aucune distinction entre étoiles créées dans les émulsions ou dans le verre. Toutes les trajectoires incidentes sont supposées alignées à la suite et forment une droite continue de longueur Y sur laquelle nous observons 11 étoiles.

Les étoiles 1 2 ... n correspondent à des longueurs de trajectoires suivies :
y_1 y_2 ... y_n, à partir de l'origine y_0 (début de l'observation).

$$y_1 \leq y_2 \leq \ldots \leq y_n \leq Y.$$

Posons :

$$\begin{cases} x_1 = y_1 - y_0 \\ x_j = y_j - y_{j-1} \end{cases}$$ x_j est la distance qui sépare l'étoile $j-1$ de l'étoile j.

$$\begin{cases} X_1 = Y - y_0 = Y \\ X_2 = Y - y_1 \\ X_j = Y - y_{j-1} \end{cases}$$ X_j est la longueur restante utilisable après l'étoile $j-1$ (où l'étoile j peut être observée).

La probabilité pour que l'étoile j se présente sur X_j est 1 et la probabilité pour que j se présente entre x_j et $x_j + dx_j$ est :

$$P(\lambda\,;\,x_j).dx_j = \exp(-x_j/\lambda).[1 - \exp(-x_j/\lambda)]^{-1}.dx_j/\lambda.$$

Les n étoiles sont supposées indépendantes. La loi de probabilité relative à la complexion (1, 2 ... n) est donc le produit des probabilités élémentaires.

$$G(\lambda\,;\,x_1 \ldots x_n)dx_1 \ldots dx_n = \prod_{j=1}^{n} \exp(-x_j/\lambda). [1 - \exp(-X_j/\lambda)]^{-1}.dx_j/\lambda$$

La méthode du maximum de vraisemblance définit le libre parcours moyen λ_l comme solution de :

$$\left[\frac{\partial G(\lambda\,;\,x_i)}{\partial\lambda} = 0 \quad \text{ou simplement :} \quad \frac{\partial \operatorname{Log} G}{\partial\lambda}\right]_{\lambda=\lambda_l} = 0$$

on obtient :

$$\lambda_l = n^{-1}\sum_{j=1}^{n} x_j + n^{-1}.\sum_{j=1}^{n} X_j[\exp(X_j/\lambda_l) - 1]^{-1}$$

si :

$$X_j \gg \lambda,\ n^{-1}.\sum_{j=1}^{n} x_j = \frac{Y}{n} = \bar{\lambda},$$

cette équation peut être résolue en λ_l par itération, suivant le calcul de Block, King et Wada (10).

Il est pratiquement impossible, expérimentalement, de déterminer les X_j individuels. Toutefois il est raisonnable de supposer, qu'en moyenne :

pour $j = 1$: $X_1 = n\bar{\lambda}$

pour $j = 2$: $X_2 = (n-1)\bar{\lambda}$

$X_j = (n - j + 1)\bar{\lambda} = i\bar{\lambda}$ si $n - j + 1 = i$.

λ_l est alors donné par l'équation :

$$\lambda_l = \bar{\lambda}.[1 + n^{-1}.\sum_{i=1}^{n} i(e^i - 1)]^{-1}.$$

Pour $n = 11$:

$$\lambda_l \sim \bar{\lambda}(1 + 1{,}18n^{-1}) = 1{,}11\bar{\lambda}$$

L'erreur statistique, ou figure de mérite au sens de Fisher est :

$$\varepsilon(\lambda_l) = \left[-\frac{\partial^2}{\lambda\partial^2}.\mathrm{Log}\ G\right]^{-1/2}$$

$$\sim \lambda_l(n - 2{,}39)^{-1/2}.$$

La valeur de la section efficace totale : $\Sigma\alpha_i.\sigma_i$ est ainsi légèrement inférieure à la valeur moyenne $\overline{\Sigma\alpha_i.\sigma_i}$ définie précédemment :

$$[\Sigma\alpha_i.\sigma_l]_{\text{corrigée}} = (36 \pm 12) \text{ microbarns.}$$

Toutefois la méthode d'itération de Block King et Wada introduit une erreur, due au fait que la condition $X_j \gg \lambda$ n'est pas vérifiée, en particulier pour le dernier événement. En définitive nous retiendrons, comme valeur statistique de la section efficace totale, la valeur :

$$[\Sigma\alpha_i.\sigma_l] = (40{,}5 \pm 14) \text{ microbarns}$$

Section efficace spécifique des mésons μ d'énergie voisine de 100 B. e. v. — Kikuchi et Miller (46), à partir d'expériences réalisées au synchrotron, ont estimé la section efficace d'interactions nucléaires des photons. Ces interactions s'expliquent théoriquement par des processus mésiques (réabsorption des photomésons). Les expériences récentes (72) (76)

confirment la valeur de σ_γ donnée par Kikuchi et Miller, en ordre de grandeur.

Hayakawa et Tomonaga (38) expriment le flux des photons en équilibre avec les mésons μ, en fonction de la profondeur h en g/cm².

Soit :

$$\alpha_\gamma = \frac{I_\gamma}{I_\mu} = 8,0 . 10^{-3}(Ph)^{0.4}.$$

P : perte d'énergie par g/cm² $\sim$ 2,2 . 10^{-3} B. e. v./g/cm².

La valeur moyenne de α_γ relative à h_1 et h_2 est $\sim$ 5 p. 100.

Enfin : $\alpha_\gamma . \sigma_\gamma \sim 5$ microbarns.

Les coefficients α_π et α_N représentent approximativement le rapport des libres parcours moyens d'absorption des composantes considérées aux libres parcours moyens de création de ces composantes par les mésons μ (d'après les calculs d'Hayakawa) :

$\alpha_\pi \sim \lambda_\pi / \lambda_{\mu\pi}$ $\lambda_{\mu\pi}$ libre parcours moyen de création des mésons π par les
$\alpha_N \sim \lambda_N / \lambda_{\mu N}$ mésons μ.

Les valeurs de $\sigma_{\mu\pi}$ et $\sigma_{\mu N}$ ont été déterminées par S. Hayakawa (37) sur la base des expériences de George et Evans (32), Cocconi et Tongiorgi (18) à 60 m d'eau. Au total — compte tenu des π^0 :

$$\sigma_\mu \lesssim \alpha_\pi \sigma_\pi + \alpha_N \; \sigma_N \lesssim 2\sigma_\mu .$$

Nous supposons que la multiplicité et l'énergie moyenne des mésons π et des nucléons issus d'interactions de mésons μ ne varient pas sensiblement avec la profondeur h. La comparaison du spectre intégral des protons à — 300 m et à — 580 m d'eau (fig. 8) appuie cette hypothèse, dans la limite de la précision statistique. Il est normal de penser que les sections efficaces $\sigma_{\mu\pi}$ et $\sigma_{\mu N}$ de production de mésons π et de nucléons par les mésons μ varient linéairement comme σ_μ, lorsque la profondeur augmente. Comme $\alpha_\gamma . \sigma_\gamma$ représente environ 5 microbarns,

$$\alpha_\pi . \sigma_\pi + \alpha_N . \sigma_N + \sigma_\mu \sim 36 \text{ microbarns}.$$

Si nous supposons que les mésons π et la composante nucléonique ont une contribution comprise entre σ_μ et $2\sigma_\mu$, nous obtenons les limites de la section efficace spécifique des mésons μ au voisinage de 100 B. e. v. :

$$\boxed{12 < [\sigma^\mu]_{100 \text{ Bev}} < 18 \text{ microbarns}}$$

avec une erreur totale de 40 p. 100 environ.

Cette erreur totale comprend : l'erreur statistique de 34 p. 100, l'erreur sur l'intensité des mésons μ et la fraction de la composante molle non résoluble ; enfin l'erreur due à l'extrapolation des longueurs totales de trajectoires.

D'autre part, il faut noter une sous-estimation possible du nombre total d'étoiles, par suite de l'élimination en h_1 de quatre particules secondaires isolées.

La valeur expérimentale de George et Evans (32) à 60 m d'eau : $\sigma_\mu = (5,3 \pm 7)$ microbarns correspond à une interprétation phénoménologique : les étoiles 1*p* (14) sont attribuées aux mésons μ.

L'analyse plus détaillée des données de George et Evans (37) permet de maintenir le même ordre de grandeur pour σ_μ.

Variation de la section efficace d'interaction des mésons μ de — 300 à — 580 m d'eau. — La comparaison des fréquences relatives de protons isolés dans les émulsions exposées horizontalement à — 300 et à — 580 m d'eau donne une indication précieuse sur la variation de la section efficace des mésons μ avec leur énergie moyenne (pour une géométrie et des conditions d'exposition identiques).

Posons :

$$f_{pr} = \frac{\text{Nombre de protons isolés}}{\text{Nombre de mésons } \mu \text{ incidents}}$$

$$(f_{pr}) - 300 = 75 \cdot 10^{-5}$$
$$(f_{pr}) - 580 = 130 \cdot 10^{-5}.$$

Le rapport $\frac{(f_{pr})h_2}{(f_{pr}h_1)} = 1,72 \pm 0,67$ (erreur standard) indique une croissance de la section efficace des mésons μ avec la profondeur — si nous supposons constantes la multiplicité et l'énergie moyenne des protons secondaires [1].

NOTE. — *Protons de la réaction* (n, p). — Nous avons signalé leur existence au paragraphe 3.

Les processus qui donnent naissance aux neutrons sous le sol ont été étudiés par Cocconi et Tongiorgi (18).

a) La capture des mésons μ négatifs. Nous avons observé deux petites étoiles caractéristiques de ce phénomène.

[1] Les valeurs suivantes, basées sur une statistique plus complète, définissent une limite supérieure de la loi de variation de la section efficace σ_μ.

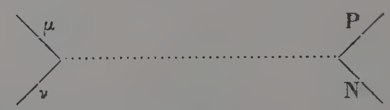
1° $(F_{pr})_{h_2}/(F_{pr})_{h_1} = 1,45 \pm 0,32$
$(F_\pi)_{h_2}/(F_\pi)_{h_1} = 1,59 \pm 0,60$

2° $(F_{pr})_{h_3}/(F_{pr})_{h_1} = 1,56 \pm 0,46$
$(F_\pi)_{h_3}/(F_\pi)_{h_1} = 1,81 \pm 1,00$

b) Les réactions (γ, n) dues aux photons en équilibre avec les mésons μ : $\sigma_{\mu\gamma n} \sim 100$ microbarns.

c) Les désintégrations nucléaires créées par les mésons μ relativistes ou leurs secondaires.

Interaction des mésons μ avec la matière. — *Aspects théoriques.* — La fréquence de capture des mésons μ lents (réaction $\mu + P \rightarrow N + \nu$) s'explique théoriquement par un couplage direct entre le champ du méson μ et le champ de neutrino, suivant le schéma de Tiomno et Wheeler (71).



La constante de couplage correspondante est voisine de la constante d'interaction $\beta (g \sim 10^{-49}$ erg $\times$ cm^3).

Appliqué aux mésons μ rapides détectés sous terre, ce couplage direct donnerait une section efficace d'interaction de 10^{-38} cm^2, c'est-à-dire une valeur 10 fois trop faible pour rendre compte de la fréquence d'étoiles que nous observons, et de l'ensemble des valeurs expérimentales.

Théorie électromagnétique (42) (61) (77)

méson $v = \beta c$ →

a

P

L'interaction purement électrique d'un méson μ relativiste de vitesse βc avec un proton P au repos est caractérisée :

— Par la distance de la ligne de vol du méson μ au proton cible. C'est le paramètre de choc.

— Par la force maximum relative à la distance a :

$$f_{\max} = (e^2/a^2).(1 - \beta^2)^{-1/2}.$$

— Par le temps de collision t durant lequel :

$$f > \tfrac{1}{2} f_{\max}.$$

L'impulsion transférée au proton est faible par rapport à l'impulsion primaire. Elle est normale à la ligne de vol du méson μ et s'exprime par :

$$p = f_{\max}.t = 2e^2/a\beta c.$$

L'énergie minimum nécessaire à la production d'une étoile à trois branches ($W_{min} \sim 150$ MeV) fixe une limite inférieure aux transferts d'impulsion utilisables. La valeur maximum correspondante du paramètre de choc, soit :

$$a_{max} = 2e^2/\beta c \; p_{min}$$

définit la section efficace coulombienne :

$$\sigma = \pi a_{max}^2$$

(Par raison de symétrie autour de la ligne de vol du méson μ incident). Comme :

$$p_{min} = (2MW_{min})^{1/2},$$

$$\sigma_{proton} = 2\pi(e^2/Mc^2)^2 . (Mc^2/W_{min}).$$

Pour :

$$W_{min} = 150 \text{ MeV}, \; \sigma_{proton} = 0{,}93 . 10^{-30} \text{ cm}^2.$$

Les neutrons n'apportent aucune contribution à ce schéma purement coulombien.

La section efficace de formation d'étoiles par ce mécanisme est donc :

$$\boxed{\sigma_{coulomb} = 0{,}46 \text{ microbarn par nucléon}}$$

Cette valeur est indépendante de l'énergie des mésons μ et donc de la profondeur h des expériences.

INFLUENCE DU MOMENT MAGNÉTIQUE ANORMAL DES NUCLÉONS (42). — Dans le domaine d'énergie qui nous intéresse (énergies moyennes supérieures à 10^{10} eV) l'existence du champ de mésons π modifie le comportement du noyau et joue un rôle essentiel dans l'interaction électromagnétique des mésons μ avec les nucléons.

Lorsque les nucléons sont considérés comme de purs fermions, sans nuage mésique (« nucléors ») (15) ils apparaissent comme des particules de spin 1/2, obéissant comme les électrons aux équations de Dirac. Leurs moments magnétiques seraient donc, en unités de $h/2\pi$:

pour le proton : $\mathfrak{M}'_P = +1 . (e/2Mc)$,

et pour le neutron : $\mathfrak{M}'_N = 0$.

Les différences respectives entre les valeurs expérimentales :

$$\mathfrak{M}_P = 2{,}78 . (e/2Mc), \qquad \mathfrak{M}_N = -1{,}91 . (e/2Mc)$$

et les valeurs $\mathfrak{M}$ désignent les *moments magnétiques anormaux :*

$$\underline{\mathfrak{M}^{(a)}_{P,N} = K . e/2Mc}$$

où : K = + 1,78 pour le proton,
K = — 1,91 pour le neutron.

Le moment magnétique « anormal » du nucléon s'explique théoriquement par l'émission et l'absorption virtuelle de mésons π. La perturbation correspondante de l'hamiltonien énergie d'interaction « champ de méson μ — nucléon », se traduit, en première approximation, par l'addition au terme normal $A_\mu . j_\mu$, du *terme dit de Pauli :*

$$K . F_{\mu\nu} . (eh/4\pi Mc).$$

Notations :

j_μ : vecteur courant,
A_μ et $F_{\mu\nu}$: quadripotentiel et tenseur du champ électromagnétique,
$\sigma_{\mu\nu}$: tenseur densité de spin du nucléon.

Pour un méson μ de spin 1/2 et de moment magnétique normal, Corben et Schwinger (20) ont établi la section efficace différentielle :

$$d\sigma(E_\mu, q) = 2\pi(e^2/Mc^2)^2 . (Mc^2/E_\mu)$$

$$\left\{ 1 - q/q_{max} + (q^2/2) . [(1+K)^2/2 - K^2/2] + (E_\mu/Mc^2) . (K^2/2)(1 - q/q_{max})q \right\} . dq/q,$$

E_μ : énergie du méson μ incident,
q : fraction d'énergie transférée au nucléon,
q_{max} : fraction maximum transférable ~ 1 (pour un choc de plein fouet).

L'intégration depuis $q_{min} = W_{min}/E_\mu$ jusqu'à $q_{max} = 1$ donne à quelques p. 100 près :

$$\sigma_T = 2\pi . (e^2/Mc^2)^2 . [Mc^2/W_{min} + (K^2/2) (\mathrm{Log}\, E_\mu/W_{min} - 1)].$$

Le terme en Mc^2/W_{min} représente la section efficace coulombienne :

$\sigma_{coulomb}$ déjà calculée.

Le terme en K^2 est dû au moment magnétique anormal :

$\sigma_{anormal}$.

a) Pour $W_{min} = 150$ MeV, *au niveau* h_1 :

$\sigma_{coulomb} = 0,46$. microbarn par nucléon,

$$\sigma_{anormal} = \begin{cases} 1,23 \text{ . microbarn pour le proton,} \\ 1,40 \text{ . microbarn pour le neutron.} \end{cases}$$

Au total : $\underline{\sigma_T \sim 1,78 . 10^{-30}\ \text{cm}^2 \text{ par nucléon.}}$

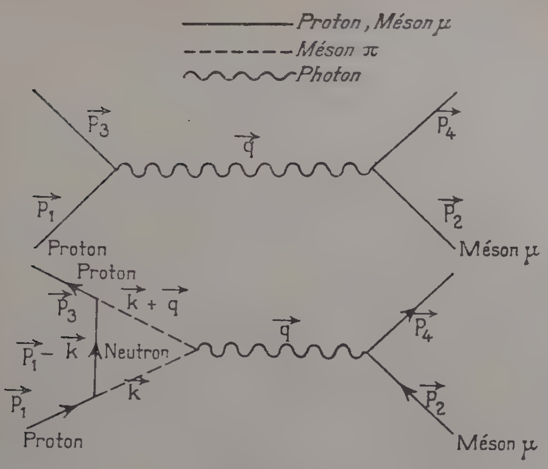


Fig. 10.

Diagramme *a*.

Diagramme *b* : Le proton émet un méson π^+ qui absorbe le photon virtuel et est ensuite réabsorbé par le neutron.

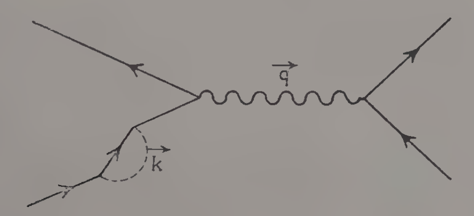


Fig. 11.

Diagramme *c* : Le méson π est émis et absorbé avant la diffusion.

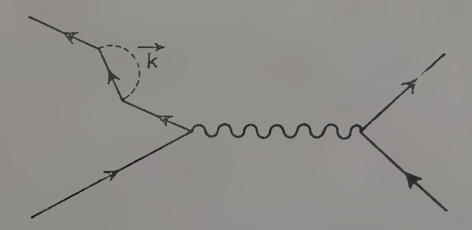


Fig. 12.

Diagramme *d* : Le méson π est émis et absorbé après la diffusion.

b) *Au niveau* h_2 :

$\sigma_{\text{coulomb}} = 0{,}46.10^{-30}$ cm² par nucléon
(microbarns),

$$\sigma_{\text{anormal}} = \begin{cases} 1{,}39.10^{-30}\ \text{cm}^2 \text{ pour le proton,} \\ 1{,}59.10^{-30}\ \text{cm}^2 \text{ pour le neutron,} \end{cases}$$

et : $\sigma_T = 1{,}95$ microbarns par nucléon.

La courbe de la figure 15 représente les variations de la section efficace :

$$\sigma_T = \sigma_{\text{coulomb}} + \sigma_{\text{anormal}},$$

en fonction de l'énergie E_μ des mésons μ. Les coordonnées sont semi-logarithmiques.

Théorie de Rosenbluth (58). — Le calcul précédent repose sur une théorie non renormalisée qui néglige toute fluctuation de charge. Il suppose de plus que le moment magnétique anormal du nucléon est une constante — approximation statique valable pour de très faibles transferts. Enfin il importe de savoir si la contribution du champ de mésons π a une influence différente, et plus importante que celle qui résulte du moment magnétique anormal.

L'étude de Rosenbluth sur la diffusion élastique électrons-protons aux grandes énergies, montre que les deux premiers problèmes (fluctuations de charge, variation du moment magnétique anormal) sont également liés à l'émission et à l'absorption des mésons π virtuels par le nucléon. Les quatre diagrammes de Feynman suivants résument l'influence des mésons π virtuels sur la diffusion d'un fermion par un fermion (méson μ-proton).

Le proton et le méson μ échangent un photon virtuel de moment :

$$\vec{q} = \vec{p}_3 - \vec{p}_1 = \vec{p}_2 - \vec{p}_4,$$

le diagramme *a* décrit l'interaction électromagnétique usuelle entre deux particules de Dirac. L'interprétation de ce diagramme conduit à la section efficace de Corben et Schwinger.

La réduction de la charge efficace et du moment magnétique anormal du proton par le nuage mésique s'explique qualitativement par le diagramme *b*. Pendant un intervalle de temps Δt le proton existe sous la forme $(N + \pi^+)$. Il n'agit donc plus comme une source ponctuelle (fig. 13). Sa dimension efficace est la longueur d'onde Compton du méson π. Un méson μ relativiste est capable, pour de faibles paramètres de choc, de pénétrer dans le nuage de mésons. Il en résulte une réduction de la charge efficace.

L'interprétation des diagrammes *a* et *b* donne de nouveau la section efficace de Corben et Schwinger, mais :

— la charge efficace du proton est réduite. Elle ne s'identifie avec la charge e que pour un transfert d'énergie voisin de zéro ;

— de même K est réduit (calculs de Schiff (64) et Rosenbluth (58)) et ne tend vers la valeur statique que pour un transfert d'énergie voisin de zéro.

La charge du méson μ incident est elle-même affectée d'une correction radiative de quelques p. 100, due à l'émission et à la réabsorption de quantas virtuels (66).

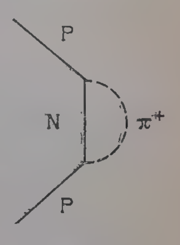


Fig. 13.

L'addition pure et simple du terme de Pauli donnerait donc une limite supérieure (approximation statique) et cette limite supérieure est elle-même insuffisante pour expliquer les sections efficaces expérimentales, et leur loi de variation. La théorie de Rosenbluth qui limite encore la portée du terme de Pauli montre la nécessité de tenir compte, dans la contribution du champ de mésons π, d'une influence plus importante que celle du moment magnétique anormal : celle des mésons π réels

Contribution des mésons π réels a la formation des étoiles. — Les expériences relatives à la section efficace de photoproduction des mésons π mettent en valeur le rôle essentiel des mésons π réels dans la formation des étoiles γ (61).

Si la matière nucléaire était transparente aux mésons π comme elle l'est aux photons, σ_{π^+}/Z et σ_{π^0}/A ne varieraient pas avec le nombre atomique A de la substance traversée (à l'approximation coulombienne près). Les variations de σ_{π^+}/Z et de σ_{π^0}/A suivant une loi en $A^{-1/3}$ montrent que les mésons π sont fortement absorbés dans la matière nucléaire ; seuls les mésons π, créés au voisinage de la surface du noyau, peuvent s'échapper sans contribuer à la formation des étoiles.

Il doit en être de même lors de la formation d'étoiles par les mésons μ (associée aux γ virtuels du champ coulombien de mésons μ). En particulier, les étoiles du type $2p$ sont certainement liées à la production de π réels. L'importance du nombre total de mésons π qui arrivent au repos dans les chambres à émulsions (et qui correspond à une section efficace $\sigma_{\mu\pi}$ de production de mésons π par des mésons μ de quelques microbarns) situe le rôle des mésons π absorbés avant de quitter le noyau.

Théorie photo-nucléaire. — La théorie la plus générale relative à la section efficace de formation d'étoiles par les mésons μ est basée sur l'analyse du champ coulombien suivant la méthode de Bohr, Williams et Weizsäcker et l'étude des champs mésiques (Araki). Bohr, Williams, Weizsäcker (77) ont calculé le spectre des photons virtuels associés au champ coulombien des mésons μ, en analysant l'énergie totale qui

s'écoule pendant le choc dans une couronne cylindrique de rayons a_{min}, a_{max}.

Pour une fréquence $\nu(k = h\nu)$:

$$N(k)dk = (2/\pi).(e^2/\hbar c).$$

$$\text{Log}\,[(E_\mu/m_\mu c^2).(c\hbar/k).(1/a_{min})].dk/k \quad \text{si} \quad \beta \sim 1.$$

a_{min} est la longueur d'onde Compton du méson π. La section efficace de photo-production des mésons π n'a pas été déterminée expérimentalement aux très grandes énergies. Nous devons donc utiliser les calculs

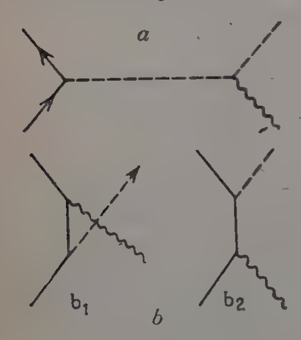


Fig. 14.

a, le photon est absorbé par le méson π ;
b, le photon est absorbé par le nucléon ;
b_1, méson π^+ ;
b_2, méson π^- ;
$b_1 + b_2$, méson π^0.

des théories mésiques, basés sur l'interprétation de deux diagrammes de Feynman (fig. 14). Araki (3) a montré que le diagramme — *b* — est prédominant dans la théorie pseudo-scalaire à cause du moment magnétique du nucléon. C'est le nucléon qui est heurté le premier. Toutefois les approximations d'ordre supérieur montrent qu'aux très grandes énergies, le proton se comporte, quant à la charge et au moment magnétique, de plus en plus comme un neutron, et réciproquement. D'autre part, la dimension d'espace essentielle n'est pas la longueur d'onde de de Broglie du nucléon heurté, mais la longueur d'onde Compton du méson π.

Nous avons construit la courbe σ_μ de la figure 15 à partir des données théoriques d'Araki (pour des mésons π pseudo-scalaires).

Discussion des valeurs expérimentales. — *Pour une énergie moyenne* $\overline{E} = 100$ *B. e. v.* (Résultats h_1 et h_2 combinés) :

$$\sigma_{\text{théorique}} = 16{,}8.10^{-30}\ \text{cm}^2/\text{neutron}$$

$$9{,}7.10^{-30}\ \text{cm}^1/\text{proton}$$

en tenant compte des π^0 (facteur 3/2) :

$$\boxed{\sigma \sim 19{,}6\ \text{microbarns/nucléon}}$$

La même méthode donne le rapport des sections efficaces théoriques entre — 300 et — 580 m d'eau :

$$(\sigma_{580\ m}/\sigma_{300\ m})_{\text{théorique}} \sim 1{,}20$$

tandis que :

$$(\sigma_{1280\ m}/\sigma_{300\ m})_{\text{théorique}} \sim 1{,}45.$$

Conclusions. — 1° La comparaison de nos valeurs expérimentales avec celles de George et Evans traduit une augmentation de la section efficace d'interaction σ_μ avec l'énergie moyenne des mésons μ.

Pour : $\bar{E}_\mu = 15$ B. e. v. : $\sigma_\mu = (5{,}3 \pm 1{,}7)$ microbarns

Pour : $\bar{E}_\mu = 100$ B. e. v. : $12 < \sigma_\mu < 18$ microbarns

avec une erreur statistique de 40 p. 100.

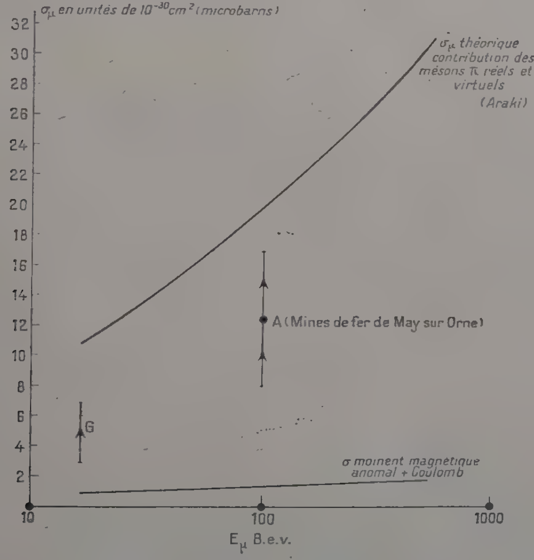


Fig. 15. — Section efficace d'interaction des mésons μ.

2° La section efficace coulombienne — même modifiée par le terme de Pauli — n'explique pas ces valeurs expérimentales (voir fig. 15). Il faut tenir compte de l'influence des mésons π réels et virtuels.

3° La loi en $\text{Log}^2 (E_\mu/m_\mu c^2)$, qui décrit cette influence pour une section efficace de photo-production constante, représente assez bien les variations de la section σ_μ expérimentale.

Entre 15 et 100 B. e. v. :

$(\sigma_{100\ \mathrm{Bev}}/\sigma_{15\ \mathrm{Bev}})_{\mathrm{expérimental}} = 2{,}3.$
$(\sigma_{100\ \mathrm{Bev}}/\sigma_{15\ \mathrm{Bev}})_{\mathrm{théorique}} = 1{,}9.$

Entre 80 et 100 B. e. v. :

$(\sigma_{100\ \mathrm{Bev}}/\sigma_{80\ \mathrm{Bev}})_{\mathrm{expérimental}} = 1{,}72 \pm 0{,}67.$
$(\sigma_{100\ \mathrm{Bev}}/\sigma_{80\ \mathrm{Bev}})_{\mathrm{théorique}} = 1{,}20.$

Au niveau h_3, le flux de mésons μ relativistes est 47 fois plus faible qu'au niveau h_1, la section efficace σ_μ ne croît pas suffisamment :

$[(\sigma_\mu)_{1280} \sim 1{,}45(\sigma_\mu)_{300}]$, pour donner un taux appréciable d'événements secondaires (3 protons seulement dans une chambre horizontale à 9 plaques exposées pendant 4 mois).

Nous pouvons seulement affirmer que la fréquence observée en h_3 s'oppose à une variation de σ_μ plus rapide que la variation théorique. La loi théorique en $\mathrm{Log}^2 \{ E_\mu/m_\mu c^2 \}$ est une limite supérieure. En effet :

a) L'augmentation de la section efficace théorique cesse lorsque le paramètre a_{maximum} atteint la dimension de l'orbite électronique, c'est-à-dire pour une énergie du méson μ primaire voisine de 600 B. e. v. (42).

b) Les interactions relatives à des paramètres d'impact inférieurs à la longueur d'onde Compton du méson μ apportent une certaine contribution à la section efficace.

c) L'hypothèse d'une opacité totale du noyau aux mésons π n'est plus valable à 10^{11} eV. Il faudrait donc examiner la probabilité avec laquelle les mésons π formés dans le noyau, et dont les énergies sont supérieures à 300 MeV, participent à la formation des étoiles. Ils peuvent être réabsorbés dans le même noyau, lequel devient excité et émet par exemple quelques neutrons.

d) Le calcul d'Araki est basé sur l'intervention d'un seul méson π. Une production plurale modifierait sensiblement la section photonucléaire.

e) L'application des approximations d'ordre supérieur devrait donner les mêmes valeurs de la section efficace pour le proton et le neutron.

Toutefois jusqu'à 600 B. e. v. (2 000 m d'eau) la loi en :

$$\mathrm{Log}^2 \{ E_\mu/m_\mu c^2 \}$$

définit une bonne approximation.

Laboratoire de Recherches physiques de l'Université de Caen (Calvados).

BIBLIOGRAPHIE

1. E. Amaldi. — *Il Nuovo Cimento* (Supplemento), 1954, **2**, 406.
2. M. Annis, W. Cheston et P. Primakoff. — *Rev. Mod. Phys.*, 1953, **25**, 818.
3. Araki. — *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, Tokyo, 1941, **39**, 14; *Progr. on. Theor. Phys.*, 1950, **5**, 507.
4. R. Armenteros, B. Gregory, A. Hendel, A. Lagarrigue, L. Leprince-Ringuet, F. Muller et C. Peyrou. — *Il Nuovo Cimento*, 1955, 5, 915.
5. M. et L. Avan — *C. R. A. S.* (*Comptes Rendus*), 1955, **241**, 1284.
6. L. et M. Avan. — *Comptes Rendus*, 1955, **241**, 1122.
7. G. Baroni, G. Cortini, A. Milone, L. Scarsi et G. Vanderhaeghe. — *Il Nuovo Cimento*, 1953, **10**, 1653.
8. P. H. Barrett, L. M. Bollinger, G. Cocconi, Y. Eisenberg et K. Greisen. — *Rev. Mod. Phys.*, 1953, **24**, 133.
9. E. Berretta, I. Filosofo, G. Puppi et B. Sommacal. — *Il Nuovo Cimento*, 1953, **10**, 1354.
10. M. M. Block, D. T. King et W. W. Wada. — *Phys. Rev.*, 1954, 96, 1627.
11. L. M. E. T. Booth, H. Byfield et J. Kessler. — *Phys. Rev.*, 1951, 83, 685.
12. H. S. Bridge, H. Destaebler, B. Rossi et B. Sreekantan. — *Il Nuovo Cimento*, 1955, **5**, 874.
13. P. Budini et G. Molière. — *Kosmiche Strahlung* (W. Heisenberg), Berlin, 1953, 380.
14. U. Camerini, W. O. Lock et D. Perkins. — *Progress in Cosmic Rays Physics*, Amsterdam, 1952, 23.
15. G. F. Chew. — *Annual Review of Nuclear Sciences* (Subnuclear Particles), 1953.
16. R. F. Christy et S. Kusaka. — *Phys. Rev.*, 1941, **59**, 414.
17. G. Cocconi et V. Cocconi-Tongiorgi. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 29.
18. G. Cocconi et V. Tongiorgi. — *Phys. Rev.*, 1950, **81**, 339.
19. M. Conversi, E. Pancini et P. Piccioni. — *Phys. Rev.*, 1945, **68**, 232; 1947, **71**, 209.
20. Corben et J. Schwinger. — *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 953.
21. M. Cosyns et G. Vanderhaeghe. — *Bull. Centr. Phys. Nucl.* (Bruxelles).
22. P. Cuër et M. Morand. — *Comptes Rendus*, 1947, **225**, 1146.
23. I. Curie. — *Journ. Phys. et Rad.*, 1949, **7**, 11.
24. C. C Dilworth, G. P. S. Occhialini et Payne. — *Nature* (Londres), 1948, **162**, 102.
25. Ehmert. — *Zeit. Phys.*, 1937, **106**, 751.
26. H. Faraggi et G. Albouy. — *Comptes Rendus*, 1948, **226**, 717.
27. E. Fermi. — *Elementary Particles* (Yale University Press), 1951.
28. E. Fermi. — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 485.
29. E. Fermi. — *Progr. Theor. Phys.*, 1950, **5**, 570; *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 683.
30. P. H. Fowler et D. H. Perkins. — *Phil. Mag.*, 1955, **46**, 587.

31. H. L. Friedman et J. Rainwater. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 684.
32 E. P. George et J. Evans. — *Proc. Phys. Soc.*, 1950, **63**, 1248 ; 1951, **64**, 195 ; *Progress in Cosmic Rays Physics* (Amsterdam), **1**, 952.
33. K. Gottstein, M. G. K. Menon, G. H. Mulvey, C. O'Ceallaigh et O. Rochat. — *Phil. Mag.*, 1951, **42**, 708.
34. U. Haber-Schain. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 1199.
35. O. Halpern et H. Hall. — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 559 ; 1948, **73**, 477.
36. S. Hayakawa et S. Tomonaga. — *Progr. Theor. Phys.*, 1948, **4**, 287 ; 1949, **4**, 496.
37. S. Hayakawa. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 37.
38. S. Hayakawa et S. Tomonaga. — 1949, **4**, 496.
39. A. Hée. — *Comptes Rendus*, 1948, **227**, 356.
40. T. F. Hoang. — *Thèse Paris* (Ecole Polytechnique), 1950.
41. P. E. Hodgson. — *Phil. Mag.*, 1950, **41**, 725.
42. Von H. Jahn. — *Kosmiche Strahlung* (W. Heisenberg), Berlin, 1953, 282.
43. M. Jakobson, A. Schultz et J. Steinberger. — *Phys. Rev* , 1950, **78**, 802.
44. D. Kessler et R. Maze. — *Physica*, 1955 ; Congrès A. F. A. S., Caen, 1955.
45. D. Kessler et R. Maze. — *Physica*, 1952, **18**, 528.
46. S. Kikuchi et Miller. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 1060 ; 1951, **82**, 260.
47. W. L. Kranskaar. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 517.
48. M. Morand, M. Moucharafieh et M. Renardier. — *Comptes Rendus*, 1950, **231**, 848.
49. M. Morand, P. Cuër, Edmont et M. Moucharafieh. — *Comptes Rendus*, 1948, **226**, 1008.
50. C. O'Ceallaigh. — *Phil. Mag.*, 1951, **42**, 1032.
51. C. O'Ceallaigh. — (*C. E. R. N.*), Report B. S. 11.
52. S. Olbert. — *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 1400.
53. W. K. H. Panofsky, R. L. Aamodt et Y. Hadley. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 565.
54. Paris (Ecole Polytechnique).
55. D. H. Perkins et D. M. Ritson. — *Proc. of third annual Rochester*, Conference on high energy Particles, 1952.
56. D. H. Perkins. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1950, **203**, 398.
57. E. Pickup et L. Voyvodic. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 89.
58. S. Rosenbluth. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 615.
59. B. Rossi. — *Il Nuovo Cimento* (Supplemento), 1955, **1**, 188.
60. B. Rossi et K. Greisen. — *Rev. Mod. Phys.*, 1941, **13**, 240.
61. B. Rossi. — *High Energy Particles* (Prentice Hall, New York), 1952.
62. M. Sands. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 180.
63. M. Schein et P. S. Gill. — *Rev. Mod. Phys.*, 1939, **11**, 267.
64. L. I. Schiff. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 89, Stanford M. L. Report ; 1949.
65. M. Schönberg. — *Il Nuovo Cimento*, 1951, **8**, 151.
66. J. Schwinger. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 790.
67. F. N. Smith, W. Birnbaum et W. H. Barkas. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 765.
68. B. V. Sreekantan et S. Naranan. — *Proc. Ind. Acad. Sci.*, 1952, **36**, 97.

69. H. K. Ticho et M. Schein. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 81.
70. H. K. Ticho. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1337.
71. J. Tiomno et J. A. Wheeler. — *Rev. Mod. Phys.*, 1949, **21**, 153.
72. A. V. Tollestrup, J. C. Keck et R. M. Worleck. — *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 220.
73. G. E. Valley et B. Rossi. —*Phys. Rev.*, 1947, **72**, 772 ; *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 177 ; *Rev. Mod. Phys.*, 1949, **21**, 35.
74. G. Vanderhaeghe. — *Thèse*, V. L. Bruxelles, 1951.
75. Varenne (Congrès de). — *Il Nuovo Cimento*, 1954, **2**, 229.
76. R. L. Walker, J. G. Teadsdale, V. Z. Peterson et J. I. Vitte. — *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 210.
77. C. V. Weizsäcker et E. J. Williams. — *Zeit. Phys.*, 1934, **88**, 612.
78. G. C. Wick. — *Il Nuovo Cimento*, 1943, **1**, 302.
79. V. C. Wilson. — *Phys. Rev.*, 1938, **53**, 908 ; 1943, **63**, 161.
80. H. Yagoda. — *Radioactive. Measurements with Nuclear Emulsions*, New York, 1949.
81. H. Yagoda et M. F. Kaplon. — *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 910.

ACCÉLÉRATEUR LINÉAIRE AVEC RASSEMBLEMENT PRÉLIMINAIRE DES ÉLECTRONS. APPLICATION A LA DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE ENTRE 0,5 ET 1 MeV [1]

Par M. PAPOULAR

INTRODUCTION

Ce travail comprend deux parties :

La première, technique, comporte l'étude et la réalisation d'un accélérateur linéaire d'électrons. Celui-ci a été calculé pour une accélératio moyenne de 0,82 MeV, mais en faisant varier les divers paramètres d réglage, on peut obtenir des énergies variant de 0,5 à 1,2 MeV. Pou étudier le spectre énergétique de l'accélérateur et pour étalonne celui-ci, on a utilisé trois méthodes : la spectrométrie magnétique l'absorption des électrons par une feuille d'aluminium et, enfin, l diffraction électronique par des couches polycristallines.

Nous avons aussi étudié une nouvelle méthode de mesure de vitess d'électrons de grande énergie. Elle est basée sur la production d'oscillations électromagnétiques dans un guide d'ondes à structure périod que traversé par le faisceau électronique à étudier. Cette méthode l'avantage de permettre, avec un appareil d'un encombrement relative ment faible, la mesure de vitesses variant dans une bande aussi larg que celle de 0,4 *c* à *c*, *c* étant la vitesse de la lumière.

Dans le but d'améliorer le spectre de l'appareil, c'est-à-dire d'accroître le débit électronique dans une bande étroite d'énergies utile nous avons mis au point un dispositif de rassemblement des électro à l'entrée de l'accélérateur, ce qui constitue son caractère original. C dispositif a permis d'augmenter le débit utile de 100 p. 100.

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de de l'Université Paris, pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques, soutenu le 15 novembre 1955.

La deuxième partie de notre travail porte sur la diffraction électronique entre 0,5 et 1 MeV, réalisée à l'aide de l'accélérateur décrit dans la première partie. Grâce à celui-ci, ce domaine peu exploré de la diffraction a pu l'être assez aisément et de façon continue. Les anneaux de Debye-Scherrer ont été obtenus avec de l'or et de l'oxyde de zinc ; le mica a donné des diagrammes de points (types N et L) et des lignes de Kikuchi (type P). Une étude plus poussée a été faite des conditions dans lesquelles apparaissent ces dernières. Les résultats s'inscrivent dans le cadre de la théorie dynamique de la diffraction, émise par Bethe et d'autres auteurs.

ÉTUDE ET RÉALISATION D'UN ACCÉLÉRATEUR LINÉAIRE AVEC RASSEMBLEMENT PRÉLIMINAIRE DES ÉLECTRONS

CHAPITRE PREMIER

Construction d'un accélérateur linéaire classique.

Dans ce chapitre nous exposerons brièvement le principe d'un accélérateur à ondes progressives et nous décrirons celui que nous avons construit en insistant seulement sur les points qui ont exigé de nous le plus de travail personnel.

1. Principe de l'appareil. — Un accélérateur linéaire d'électrons à ondes progressives se compose essentiellement d'un tuyau A dans lequel se propage, dans un seul sens, une onde électromagnétique de très haute fréquence possédant une composante axiale du champ électrique et une vitesse de phase inférieure à celle de la lumière. Un canon C projette, longitudinalement dans le tuyau et dans le sens de l'onde, des électrons, à une vitesse égale à la vitesse initiale de celle-ci. Le champ électrique axial accélère ces particules ; mais on s'arrange pour que la vitesse de l'onde élec-

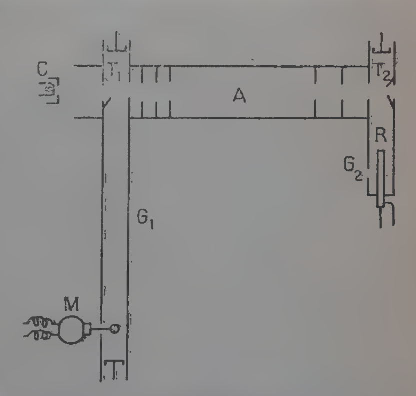


Fig. 1. — Schéma de principe de l'accélérateur.

tro-magnétique varie de la même façon, le long du tuyau, que celle des électrons. Ceux-ci demeurent donc « en phase » avec elle et leur énergie cinétique croît donc sans autre limite que celle imposée par la longueur du tuyau. En fait les électrons que l'onde « accroche » ne restent pas rigidement liés à elle, mais sont animés d'un mouvement oscillatoire axial autour d'une position « d équilibre dynamique » qui, elle, est fixée dans l'onde.

Or, on sait que dans les tuyaux lisses à section circulaire ou rectangulaire, généralement utilisés, les ondes électromagnétiques se propagent avec une vitesse de phase supérieure à la vitesse c de la lumière. Un électron ne peut donc être accéléré par elles. Pour réduire leur vitesse, on peut, par exemple, comme nous l'avons fait, disposer dans un tuyau circulaire et à intervalles déterminés le long de l'axe, des iris métalliques minces (fig. 2), constituant des obstacles dispersifs.

On montre que cette structure peut être le siège d'une infinité d'ondes sinusoïdales dans le temps et dans l'espace (dans la direction axiale). Les constantes de propagation $\beta = 2\pi/\lambda_g$ (λ : longueur d'onde dans le tuyau) de ces « harmoniques d'espace » peuvent se mettre sous la forme :

$$\beta_n = \beta_0 + \frac{2k\pi}{l}, \tag{1}$$

où l est l'intervalle entre deux iris et k un nombre entier positif ou négatif. L'indice zéro est relatif à l'un quelconque des harmoniques ; on choisit en général celui pour lequel $-\frac{\pi}{l} < \beta < \frac{\pi}{l}$. La vitesse de phase étant donnée par :

$$v_n = \frac{\omega}{\beta_n}, \tag{2}$$

où $\omega = 2\pi f$ est la pulsation de l'onde électromagnétique excitée. On voit que l'on pourra toujours avoir plusieurs ondes satisfaisant aux conditions imposées. En général on choisit l'onde $n = 0$, qui est la plus intense. Sans entrer dans le détail de cette question sur laquelle nous reviendrons plus longuement par la suite, disons seulement que β_0 est déterminé par ω, l, a et b (fig. 2). La fréquence de travail étant fixée à 3 000 Mc/sec, nous avons choisi de maintenir a constant, et de faire varier b et l, de façon à conserver le synchronisme entre l'onde utile et les électrons.

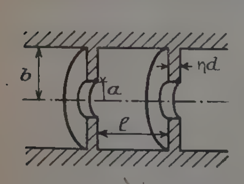


Fig. 2. — Tuyau électromagnétique à iris.

Passons maintenant au reste du circuit électromagnétique. La source d'énergie est un magnétron M. C'est en effet la source la plus commune actuellement, d'énergie oscillatoire. Encore faut-il que ce magnétron soit pulsé pour qu'il puisse, pendant les courts instants où il est excité, émettre une puissance instantanée suffisante. Ce mode de fonctionne-

ment ne modifie cependant pas essentiellement le principe de l'opération car la durée des impulsions est incomparablement supérieure à la période H. F.

Le magnétron débite dans un guide d'onde rectangulaire G_1 raccordé perpendiculairement au tuyau accélérateur. L'énergie sort de celui-ci, à l'autre bout, par un raccord analogue avec une autre section de guide d'onde G_2 terminée par une charge adaptée R destinée à absorber ce qui reste d'énergie dans l'onde électromagnétique aussi complètement que possible, c'est-à-dire avec le minimum de réflexion possible. De même, les raccords T_1 et T_2 entre les guides d'ondes et le tuyau principal doivent être étudiés de façon à être aussi transparents que possible à l'onde. Toutes ces précautions ont pour but de réduire l'amplitude de l'onde circulant en sens inverse des électrons et qui ne peut que leur imprimer des oscillations autour de leur position d'équilibre dynamique aux dépens de leur énergie finale.

2. Caractéristiques de l'accélérateur. — Les principales caractéristiques de l'appareil sont les suivantes :

Puissance de crête du magnétron : 300 kW ;
Fréquence de travail : 3 000 Mc/sec ;
Vitesse d'injection des électrons : 0,3 c (24 kV) ;
Longueur utile de l'accélérateur : 60 cm environ ;
Energie finale de l'ordre de 1 MeV ;
Position d'équilibre dynamique à 45° de la crête de l'onde.

Le diamètre $2a$ des diaphragmes est fixé à 27 mm et la différence de phase $\beta_0 l$ entre deux diaphragmes successifs partout égale à $\pi/2$. Le champ électrique longitudinal sur l'axe du tuyau est supposé constant dans cet intervalle. Pour chacun de ces intervalles, on peut alors calculer la vitesse finale en fonction de la vitesse initiale et en déduire le champ dans l'espace suivant, en tenant compte de la conservation de l'énergie [3]. Dans notre accélérateur, ce champ varie de 8,5 à 15 kV/cm. Enfin, les conditions $\beta_0 l = \pi/2$ et $f = 3\ 000$ Mc/sec permettent de déterminer les valeurs l et b, pour chaque intervalle [16] [20].

Voici quelques caractéristiques secondaires de l'accélérateur. Durée des impulsions du magnétron = 1 µsec ; fréquence de récurrence : 100 c/sec ; champ magnétique axial de focalisation de l'ordre de 200 Oe [3] ; vide : 10^{-5} mm de mercure ; intensité du faisceau utile d'électrons : 1 µA.

3. Analyse énergétique. — La mise au point finale et le contrôle du fonctionnement de l'accélérateur supposent la connaissance du spectre d'énergie des électrons à la sortie du tube. Nous avons essayé différentes méthodes pour étudier ce spectre. Certaines sont qualitatives et n'ont servi qu'à fixer l'ordre de grandeur de l'énergie d'accélération :

elles sont basées sur l'effet Cerenkov ou sur les phénomènes d'absorption des particules dans la matière. Dans la pratique, nous avons surtout utilisé un spectrographe magnétique associé à un système électronique permettant de faire apparaître sur un oscilloscope cathodique l'allure du spectre d'énergie (énergie en abscisse et intensité en ordonnée). Ce système est entaché d'une erreur systématique sur les intensités [4] et, de plus, il est assez difficile à étalonner. Cependant, il permet de parfaire presque instantanément tous les réglages de l'accélérateur, en regardant seulement l'oscilloscope.

La méthode du spectrographe magnétique trouve son complément nécessaire dans la mesure de la longueur d'onde associée aux électrons

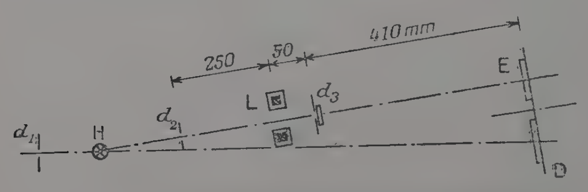


Fig. 3. — Schéma de principe du diffractographe.

qui peut être beaucoup plus précise. Nous avons donc construit un diffractographe électronique qui s'adapte à la sortie de notre accélérateur linéaire. Cet appareil sera décrit en détail dans la deuxième partie de notre travail ; aussi n'en dirons-nous ici que le minimum nécessaire à l'exposé des mesures effectuées.

La figure 3 est le schéma de principe du diffractographe. Celui-ci est précédé d'un monochromateur analogue à celui du spectrographe d'énergie utilisé dans la méthode précédente et composé des diaphragmes d_1 et d_2 et des bobines de déflection produisant le champ magnétique H. Les diaphragmes ont respectivement les diamètres $d_1 = 10$ mm, $d_2 = 0{,}2$ mm, $d_3 = 1$ mm. L est une lentille magnétique mince blindée de fer Armco, comportant 2 200 tours parcourus par un courant de 1 A au maximum. Cette lentille donne, de d_2, en E, une image environ deux fois plus grande qui se forme à volonté sur un écran fluorescent ou une portion de pellicule photographique. La rotation du disque D permet de prendre successivement trois vues sans démonter l'appareil. L'objet diffractant est constitué par une couche d'or déposée par vaporisation dans le vide sur une peau mince de collodion, qui, elle, adhère directement au diaphragme d_3. Le collodion est amorphe et ne donne pas de diagramme de diffraction. Par contre les cristaux d'or, dispersés au hasard sur leur support, donnent les anneaux de Debye-Scherrer.

Avec ce montage nous avons obtenu des diagrammes clairs avec des temps de pose de 2 minutes environ. Il est nécessaire, avant l'exposi-

tion, de régler au mieux les paramètres de l'accélérateur en se guidant sur l'intensité de l'image formée sur l'écran.

Le tableau I donne le résultat des mesures effectuées sur deux clichés. L'énergie du faisceau électronique est, dans chaque cas, repérée par le courant magnétisant I_m du spectromètre. On sait en effet que, pour un système donné, $\lambda I_m = C^{te}$. Les résultats de l'analyse cristallographique aux rayons X montrent que l'or cristallise dans le système cubique à faces centrées. Dans ce système la distance des plans réticulaires est donnée par :

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a}{\sqrt{K^2}} \tag{3}$$

TABLEAU I

	I_m (mA)	Indice	∅ (mm)	λ (U.X)	λ_{moy} (U.X)	E MeV
Cliché 1 . .	139	(111), (200) (311), (222) (331), (420)	4,1 7,2 9,8	10,9 10,5 11	10,8	0,74
Cliché 2 . .	160	(111), (200) (311), (222)	3,5 6,5	9,3 9,5	9,4	0,90

où h, k et l sont des entiers, tous trois pairs ou impairs à la fois, et a, la longueur de l'arête du cube élémentaire, égale à 4,06 Å pour l'or (19).

La relation de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \tag{4}$$

devient, si l'on considère les seuls premiers ordres ($n = 1$) et si l'on fait l'approximation $\sin \theta \# \operatorname{tg} \theta$:

$$\lambda = 2d \operatorname{tg} \theta.$$

Or $\operatorname{tg} \theta = \varnothing / 4D$ où $\varnothing$ est le diamètre de l'anneau et D la distance de l'objet à l'émulsion, soit 410 mm. Finalement :

$$\lambda = \varnothing\, a / 2\sqrt{K^2} D. \tag{5}$$

Les diamètres des anneaux ont été déterminés à l'aide d'un microphotomètre Vassy, que M. Frilley a bien voulu mettre à notre disposition à l'Institut du Radium. Pour chaque cliché, on a pris la moyenne

des valeurs de λ fournies par les différents anneaux. L'énergie $E = eV$ a été calculée avec la formule de Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{1}{\sqrt{1 + 9{,}76 . 10^{-7} V}} \cdot \frac{12{,}225}{\sqrt{V}} \text{ Å}. \quad (6)$$

Chaque paire d'indices, dans la colonne n° 2, correspond à deux anneaux presque confondus, dont on a pris la moyenne des diamètres et la moyenne des valeurs de $\sqrt{K^2}$. La constante de l'appareil est donc :

$$K = I_m \lambda = 1{,}50 \text{ (A.U.X.)}.$$

La mesure de I_m se faisant avec une précision de quelques millièmes, la principale source d'erreur dans la détermination de K réside dans l'interprétation du microphotogramme. Il semble raisonnable d'estimer l'erreur totale sur K à 2 p. 100. Ce sera aussi, à peu de chose près, l'erreur qui entache la mesure des longueurs d'onde par cette méthode. La diffraction électronique permet comme on le voit, une mesure précise de l'énergie des électrons, mais bien sûr, la méthode est assez compliquée.

4. Sur une autre méthode de mesure de la vitesse d'électrons de grande énergie. — Le principe de la méthode proposée ici réside dans la production d'ondes électromagnétiques dans une cavité traversée par un faisceau électronique. Ce principe est utilisé dans le carcinotron, qui est précisément un oscillateur à hyperfréquences à très large bande : 20 000 à 60 000 Mc/sec, par exemple. Cette bande de fréquence est balayée très simplement en faisant varier la tension d'injection d'un faisceau électronique : 500 à 2 500 V par exemple. Il est clair que la relation tension-fréquence permet de connaître la tension à partir de la mesure de la fréquence d'oscillation. Cependant, comme on le voit sur l'exemple cité, le carcinotron usuel n'est pas adapté à la mesure de très grandes vitesses électroniques.

Nous nous proposons d'étudier ici les modifications qu'il faut apporter pour en faire un appareil susceptible de servir à cette fin.

Principe du carcinotron classique (8) (12). — Alors que les TPO amplificateurs utilisent l'interaction entre un faisceau électronique et une onde électromagnétique ralentie pour amplifier celle-ci (les vitesses de phase et de groupe de l'onde ayant alors le même sens) le carcinotron, lui, utilise la réaction d'un faisceau électronique sur une onde électromagnétique dont la vitesse de phase v_θ est à peu près égale à celle $v_{\theta e}$ du faisceau, et de même signe, mais dont la vitesse de groupe,

v_g, est de signe contraire de celle du faisceau, v_{ge}. La figure ci-dessous représente les vitesses de groupe et de phase dans le carcinotron.

HF↑ ↓HF

$v_g \leftarrow$ $\rightarrow v_\theta$

$v \neq v_{\theta e} \neq v_\theta$ A B faisceau électronique (vitesse v_e)

$\vec{v_e} = v_{ge}$ $\vec{v_\theta}$

Fig. 4.

On voit que l'énergie électromagnétique se propage de B en A, modulant le faisceau en densité et vitesse, tout le long du tube (cette interaction est rendue possible par la condition d'égalité approximative des vitesses de phase, v_θ et $v_{\theta e}$). Mais l'énergie communiquée ainsi au faisceau se propage de A vers B et la boucle de réaction se referme par le couplage faisceau-onde.

Comme pour tout oscillateur, il y a ici deux conditions d'accrochage, une de phase et une autre d'amplitude. Pour les trouver, on écrit que le gain d'amplitude de l'onde HF entre B et A est infini. On obtient alors une équation aux quantités complexes. En égalant à zéro les parties réelle et imaginaire, on trouve (8) les relations (système Giorgi rationalisé) :

$$(\beta - \beta_e)L = 3{,}003 \tag{7}$$

$$IC_aN = 0{,}314 \tag{8}$$

où les conventions d'écriture sont :

$\beta_e = \omega / v_e$,

$\beta = \frac{2\pi}{\lambda_\theta} = \frac{\omega}{v_\theta} = C^{te}$ de propagation électromagnétique à froid dans le tube,

$L =$ longueur du tube $= N\lambda_\theta$,

$V_0 =$ tension d'injection du faisceau,

$K =$ résistance de couplage onde-faisceau $= E^2/2\beta^2P$ (E : champ électrique longitudinal, P : puissance HF véhiculée),

$I =$ courant moyen dans le faisceau ; l'indice a désigne l'accrochage,

$C = (KI/4V_0)^{1/3}$.

La relation (8) peut aussi s'écrire sous la forme :

$$I_a = \frac{V_0}{8{,}2KN^3}. \tag{8'}$$

Il y a aussi d'autres modes d'oscillation. mais ils nous intéressent moins parce que les courants d'accrochage correspondants sont beaucoup plus grands et les fréquences inférieures (on verra plus loin pourquoi cette dernière caractéristique est à éviter).

Ainsi, connaissant la caractéristique de dispersion de la ligne utilisée comme support de l'onde électromagnétique, on peut, de la mesure de fréquence d'oscillation, déduire v_β et β, puis β_e et enfin v_e, vitesse des électrons.

Modifications dans le cas des grandes vitesses. — Dans le carcinotron usuel, la tension d'injection des électrons est toujours assez petite pour qu'on puisse négliger la variation de la masse des particules. Lorsque ce n'est pas le cas, il faut reprendre les équations du système depuis le début, en y remplaçant la masse au repos m de l'électron par la masse longitudinale : $m_l = m/(1-\beta^2)^{1/3}$. Les résultats précédents sont alors valables à condition de remplacer C par $C\left(\frac{2eV_0}{m_l v_e^2}\right)^{1/3}$.

Dans ces conditions, lorsque la charge d'espace est négligeable, la première condition d'accrochage (7) n'est pas modifiée. Par contre (8') devient :

$$I_a = \frac{V_0}{8{,}2KN^3} \times \left(\frac{m_l v_e^2}{2eV_0}\right). \qquad (8'')$$

Or, si l'on désigne par m_t la masse transversale $m/\sqrt{1-\beta^2}$, il vient

$$eV_0 = m_t c^2 - mc^2$$

d'où :

$$\frac{m_t c^2}{eV_0} = \frac{mc^2}{eV_0} + 1$$

et :

$$\frac{m_l v_e^2}{2eV_0} = \frac{1}{2}\left(\frac{v_e}{c}\right)^2\left(1 + \frac{mc^2}{eV_0}\right)\frac{1}{1-(v_e/c)^2}.$$

Malheureusement le facteur de correction de relativité croît indéfiniment avec la vitesse des électrons, mais il n'est très important qu'dans le voisinage immédiat de $\beta = 1$. Par exemple, il est encore égal à 7 environ, pour $\beta = 0{,}95$.

Eléments du choix d'une ligne de propagation. — La relation (8'') montre que, pour les grandes vitesses que nous nous proposons de mesurer, I_a est 100 à 1 000 fois plus grand que dans un carcinotron toutes autres choses égales par ailleurs. Cela mène à des valeurs de courant comprises entre 0,1 et 1 A, qui sont assez rares dans la pratique des accélérateurs. Si l'on veut maintenir I_a dans des limites acceptables, il faut donc que la ligne de propagation utilisée comme support de l'onde électromagnétique utile ait les propriétés suivantes :

1. Grande résistance de couplage K.
2. Longueur utile aussi grande que possible, ou, plus précisément, N grand.

Par exemple, pour des électrons, avec $V_0 = 10^6$ V, $I = 10$ mA, il faudra avoir $KN^3 \# \frac{10^6}{8.10^{-2}} \times 7 \# 10^8$.

Donc, si $N = 100$, il faudra avoir $K = 100$ ohms. D'autre part, puisqu'il faut utiliser *une onde inverse*, c'est-à-dire qui ait des vitesses de phase et de groupe de sens contraires, on pense immédiatement aux structures matérielles périodiques (5) qui peuvent porter outre l'onde

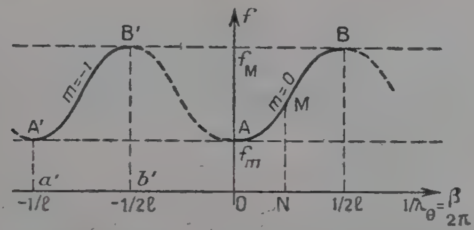


Fig. 5. — Caractéristique de dispersion d'une ligne périodique.

fondamentale directe en général, et de constante de phase β_0, une infinité d'*harmoniques d'espace* directs et inverses de constantes :

$$\beta_m = \beta_0 + \frac{2\pi m}{l} \tag{9}$$

l étant la période spatiale de la structure avec, par définition, $-\pi \leqslant \beta_0 l \leqslant \pi$; $m < 0$ correspond à une onde inverse. La caractéristique de dispersion d'une ligne périodique a l'allure de la figure 5 (cas où le fondamental est direct). La figure est symétrique par rapport à l'axe des ordonnées et à tous ceux qui lui sont parallèles et distants de $m/2l$.

La vitesse de phase correspondant au point M est donnée par :

$$v_\theta = f\lambda_\theta = \frac{NM}{ON}. \tag{10}$$

La vitesse de groupe est :

$$v_g = \frac{\partial\omega}{\partial\beta} = \frac{\partial f}{\partial\left(\frac{l}{\lambda_\theta}\right)} = \text{pente de la tangente en M.} \tag{11}$$

Pour $m < 0$, cette pente a un signe contraire de celui du rayon polaire : l'harmonique correspondant est inverse.

Les lignes périodiques présentent une infinité de bandes passantes dont la plus basse seule a été représentée sur la figure 5. f_m et f_M, fré-

quences de coupure inférieure et supérieure, sont déterminées par la géométrie de la structure, comme nous le montrerons par la suite. Pour le moment, ayant passé en revue les propriétés essentielles des lignes à structure périodique, revenons à la question du choix qu'il s'agit de faire parmi elles.

Puisqu'on veut mesurer de grandes vitesses v_e d'électrons, il faut aussi que l'harmonique utilisé ait une grande vitesse de phase $v_{\theta m}$. Or, $v_{\theta m} = \omega/\beta_m$, donc $|v_{\theta m}|$ croît quand $|\beta_m|$ c'est-à-dire $|m|$ décroît (on le voit aussi sur la figure 5). On prendra donc $m = -1$. L'harmonique inverse correspondant est d'ailleurs plus intense que les autres.

Enfin, $v_\theta/c = \lambda_\theta/\lambda_0$, λ_0 étant la longueur d'onde dans l'espace. A la limite, $|\lambda_\theta|$ sera donc du même ordre que λ_0 et, pour que N soit grand, il faudra prendre λ_0 petit, c'est-à-dire dans le domaine des *ondes millimétriques*. Par exemple, pour L = 500 mm et N = 100, on prendra :

$$\lambda_0 \# \lambda_\theta = 5 \text{ mm} \qquad (f = 60\,000 \text{ Mc/sec}).$$

La figure 5 permet de suivre aisément les variations des conditions de fonctionnement avec la vitesse du faisceau étudié.

Si l'on utilise l'harmonique $m = -1$, le point figuratif se déplace sur la branche A′B′. Posant en première approximation $v_\theta = v_e$, on voit que la vitesse minimum mesurable est donnée par $\frac{a'A'}{Oa'}$ qui correspond à la fréquence de coupure inférieure f_m. La vitesse maximum est $b'B'/Ob'$, qui correspond à la fréquence de coupure supérieure f_M. Le rapport de ces deux vitesses peut être considérable ; c'est là un des avantages du système. D'autre part, le choix des paramètres géométriques détermine la bande des vitesses mesurables. Pour nous, il s'agira de fixer la vitesse maximum aux environs de celle de la lumière. Les considérations précédentes permettent de se guider dans le choix de la ligne à utiliser.

Etude de la ligne à iris (1) (17) (18). — Pour mener les calculs, nous prendrons le cas de la ligne à iris décrite dans le § I. 1.

b a ηd d

Fig. 6.

Ce type de ligne a été étudié de façon très détaillée par Chu (2) (3), Hansen (3) et Walkinshaw (21). Chu qui utilise les notations de la figure 6, a montré par une méthode de perturbation que si $a \ll d$ et $a \ll b$, on pouvait écrire :

$$k_m b = 2{,}41, \tag{12}$$

$$k_M b = 2{,}41\left[1 + \frac{1{,}57a^3}{(1-\eta)db^2}\right], \tag{12'}$$

où :

$$k_m = \frac{2\pi}{c} f_m = \frac{2\pi}{(\lambda_0)_m} \quad \text{et} \quad k_M = \frac{2\pi}{c} f_M = \frac{2\pi}{(\lambda_0)_M}.$$

Considérons le système de valeurs :

$$a = 1 \text{ mm}, \quad b = 3 \text{ mm}, \quad d = 3{,}5 \text{ mm}, \quad L = 500 \text{ mm},$$

les formules (12) et (12′), donnent alors successivement pour $m = -1$:

$$(\lambda_0)_m = 7{,}82 \text{ mm}, \ (\lambda_0)_M = 7{,}4 \text{ mm}, \ |v_\theta|_m = 0{,}45c, \ |v_\theta|_M = 0{,}95c.$$

La bande de fréquence balayée est large de 2 250 Mc/sec autour de 40 000 Mc/sec. Considérons maintenant la résistance de couplage K. Les mêmes auteurs (3) ont calculé que c'est une fonction de r (distance du point considéré à l'axe du tube), donnée par la relation :

$$K^\Omega = \frac{120 k_1^2 J_0^2(k_1 r)}{a^2 k k_3^3 [J_1^2(k_1 a) - J_0(k_1 a) J_2(k_1 a)]}. \qquad (13)$$

Avec les notations :

$$k = 2\pi/\lambda_0 \quad k_3 = \beta = 2\pi/\lambda_\theta \quad k_1 = j\gamma = \sqrt{k^2 - k_3^2}.$$

J_n : fonction de Bessel, d'ordre n du premier type.

Or, nous nous plaçons toujours dans des conditions telles que $|v_\theta| < c$, ce qui conduit à des valeurs imaginaires de k_1. Les fonctions de Bessel sont alors modifiées comme suit (15) :

$$J_0(k_1 r) = I_0(\gamma r) \quad J_1(k_1 r) = j I_1(\gamma r) \quad J_2(k_1 r) = -I_2(\gamma r),$$

et la résistance devient :

$$K^\Omega = \frac{120 \gamma^2 I_0^2(\gamma r)}{a^2 k k_3 [I_1^2(\gamma a) - I_0(\gamma a) I_2(\gamma a)]}. \qquad (13')$$

Il est à noter que K est du signe de k_3, donc négatif pour des harmoniques inverses, ce qui se conçoit bien puisque K a le même signe que la puissance transportée qui doit, elle, être alors affectée du signe moins.

Au voisinage de f_M, c'est-à-dire pour les plus grandes vitesses :

$$k_3 \to k, \quad \gamma \to 0, \quad I_0(\gamma r) \to 1, \quad I_1(\gamma a) \to \frac{\gamma a}{2}, \quad I_2(\gamma a) \to \frac{(\gamma a)^2}{8},$$

donc $K \to -960/a^4 k^4$ ohms, valeur indépendante de r.

Avec les dimensions choisies ci-dessus, cela fait — *1 850 ohms*. Le courant d'accrochage est alors de *1,5 mA* environ. A l'autre extrémité de la bande, pour $f = f_m$, la valeur de K sur l'axe est — *420 ohms*. Mais alors $\lambda_\theta = d = 3{,}5$ mm, $N = 140$ et $I_a \# 8$ µA. Cette dernière valeur a été obtenue en supposant $K = C^{te}$ dans toute la section du faisceau. En réalité, $I_0(\gamma r)$ étant une fonction croissante de r, la valeur moyenne de K est plus grande que celle sur l'axe et l'estimation de I_a est donc prudente. D'ailleurs, dans un accélérateur linéaire, le courant moyen pendant les périodes d'émission est nettement supérieur à ces deux valeurs.

Avant de terminer faisons les remarques suivantes :

1. Au moment de « l'accrochage », la vitesse de phase de l'onde est toujours un peu inférieure à celle des électrons :

$$\beta - \beta_e = \frac{\omega}{|v_\theta|} - \frac{\omega}{v_e} \# \frac{3}{L}.$$

Donc :

$$\delta = \frac{v_e - |v_\theta|}{v_e} = \frac{3\,|v_\theta|}{\omega L} = \frac{3\,|\lambda_\theta|}{2\pi L} \leqslant \frac{5}{2\,500} = 0{,}5 \text{ p. } 100.$$

δ est donc négligeable et l'on peut confondre les deux vitesses en première approximation.

2. Le faisceau électronique n'est jamais parfaitement monocinétique ; mais cela a seulement pour effet d'accroître l'effet de charge d'espace dans des proportions qui sont peu importantes si la dispersion du faisceau n'est pas supérieure à quelques centièmes.

3. L'épaisseur finie des parois verticales a pour seul effet de réduire quelque peu la résistance de couplage K (réf. 12, p. 92), donc d'accroître le courant d'accrochage I_a.

4. Le rendement de cet oscillateur étant de l'ordre de C (réf. 12, p. 92) qui est très petit, la perte de vitesse des électrons à la sortie de l'appareil n'est pas importante.

La méthode qui vient d'être décrite permet donc, en principe, de mesurer des vitesses s'étalant sur une très large bande, pouvant se rapprocher de c. Elle ne nécessite qu'un ondemètre associé à une ligne d'encombrement réduit. Les seules fréquences parasites sont celles des modes d'oscillation supérieurs au premier. Or, ils exigent un courant d'accrochage bien plus élevé ; ils ne peuvent donc gêner la mesure. Enfin, si l'on dispose d'un accélérateur d'électrons suivi d'un monochromateur réglable, il y a là, accessoirement, un moyen simple de produire des ondes millimétriques de fréquence variable à volonté dans une bande plus ou moins large.

CHAPITRE II

Groupement préalable des électrons par modulation de vitesse.

Dans la description sommaire que nous avons faite au chapitre premier, du fonctionnement de l'accélérateur, nous n'avons considéré qu'une particule immobile par rapport à l'onde électromagnétique et dans la position d'équilibre dynamique. Or, le canon projette les électrons dans le tuyau par paquets dont la durée de passage à l'entrée est d'une microseconde pour chacun. Pendant ce temps, la phase de l'onde à l'entrée du tuyau varie considérablement ; autrement dit plusieurs longueurs d'onde défilent en ce point pendant que les électrons affluent à débit constant. Il en résulte que ceux-ci ne sont pas également déphasés par rapport à la crête de l'onde mais au contraire se répartissent uniformément au départ sur toutes les phases. Mais toute particule qui ne se trouve pas dans la position d'équilibre dynamique, pour laquelle le tuyau a été calculé, sera accélérée ou décélérée par rapport à l'onde.

Certaines particules « décrocheront », c'est-à-dire qu'elles s'éloigneront indéfiniment de la position d'équilibre et ne seront plus accélérées par l'onde électromagnétique. D'autres effectueront des oscillations d'amplitude plus ou moins grande autour de la particule de référence, leur énergie moyenne restant à peu près égale à celle de cette particule. Enfin, un certain nombre d'électrons, ayant des phases défavorables au point de vue de la focalisation radiale, se trouveront projetés hors de l'axe, sur les parois latérales de l'accélérateur (17). En tout cas, le spectre énergétique du faisceau d'électrons à la sortie, sera entaché d'une dispersion non négligeable. Il serait donc souhaitable de faire pénétrer le maximum d'électrons dans l'accélérateur avec la phase initiale optimum qu'on a attribuée à la particule de référence. Dans ce but, M. le Professeur Grivet a proposé de grouper les électrons sortant du canon, en paquets étroits, par une modulation convenable de leur vitesse.

1. Groupement des électrons par modulation de vitesse. — La modulation de vitesse des électrons est un phénomène bien connu des radioélectriciens. Il est utilisé en particulier dans les klystrons pour obtenir des régions de grande densité de charge dans un faisceau électronique. Le dispositif généralement adopté est le suivant. Le faisceau uniforme et monocinétique que l'on veut moduler traverse un système de deux grilles transversales très voisines entre lesquelles on applique une différence de potentiel alternative de période T.

A sa sortie de cet « espace rassembleur », chaque électron a subi un accroissement d'énergie potentielle ΔV, donc un accroissement de vitesse Δv, qui dépendent de l'instant de son arrivée. Par la suite, il poursuit sa course avec la vitesse uniforme qui en résulte. Les électrons qui arrivent aux instants t_1, t_2, t_3... (tension nulle entre les grilles) en repartent avec la même vitesse v_0 égale à la pente des droites D_1, D_2, D_3... (fig. 7). Mais les autres particules se groupent autour des élec-

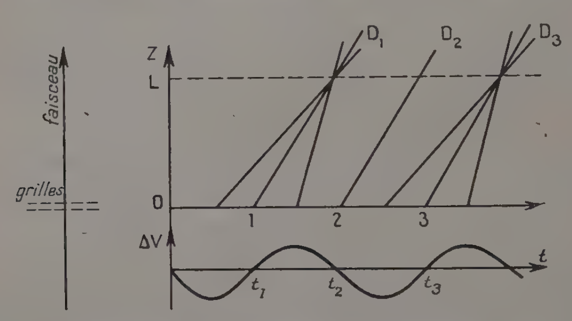


Fig. 7. — Groupement des électrons par modulation de vitesse.

trons 1, 3, 5... et s'éloignent des électrons 2, 4, 6... En effet, les électrons arrivant entre t_1 et $t_1 - \frac{T}{4}$ sont moins rapides mais partent plus tôt tandis que ceux arrivant entre t_1 et $t_1 + \frac{T}{4}$ sont plus rapides mais partent plus tard que l'électron 1. On conçoit aisément que tous ces électrons puissent se rejoindre à une certaine distance L des grilles.

Le segment OL porte le nom d'espace de glissement. Pour un électron tel que 2, au contraire, les particules antérieures sont plus rapides et les particules ultérieures moins rapides ; il y aura « divergence » axiale. Il faut noter que les paquets d'électrons ainsi constitués défilent en un point quelconque à la fréquence $1/T$.

Abordons maintenant l'étude quantitative du phénomène de façon à déterminer les conditions à satisfaire pour obtenir le groupement optimum, c'est-à-dire celui par lequel on peut rassembler, en un point donné de l'axe et dans un intervalle de phase donné, le plus d'électrons possible (1).

Il est tout naturel d'adopter la forme sinusoïdale pour la tension de rassemblement.

Soit alors t, l'instant d'arrivée d'un électron dans l'espace, τ, le temps

(1) Dans un klystron, la définition du groupement optimum est différente car il s'agit alors d'induire dans la cavité résonnante une composante maximum de courant, à la fréquence du rassembleur.

de transit dans l'espace de glissement et $t' = t + \tau$, l'instant d'arrivée d'un électron au point d'abscisse L. Pour des électrons lents, $\tau = L/v$, où $v = \sqrt{\frac{2eV}{m}}$. Donc, $\Delta v / v_0 = \frac{1}{2} \Delta V / V_0$ et $v = v_0 + \Delta v = v_0 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta V}{V}\right)$. Si $\Delta V / V_0$ est assez petit :

$$\tau = \tau_0 \left(1 - \frac{1}{2} \Delta V / V_0\right). \quad (14)$$

Posons $\frac{\Delta V}{2 V_0} = k \sin \omega t$, avec $\omega = 2\pi / T$. Il vient :

$$t' = t + \tau_0 - k \tau_0 \sin \omega t$$

et :

$$\frac{dt'}{dt} = 1 - k \tau_0 \omega \cos \omega t = 1 - K \cos \omega t,$$

en posant $K = k \tau_0 \omega$. Or, d'après le principe de conservation de la charge, le nombre d'électrons franchissant le point L pendant le temps dt' est égal à la somme des nombres d'électrons qui traversent l'espace de rassemblement pendant tous les intervalles dt_1, dt_2, ..., correspondant au même intervalle dt' (¹). S'il n'y a qu'un seul de ces intervalles, les courants i' en L, et i en O, sont donc tels que :

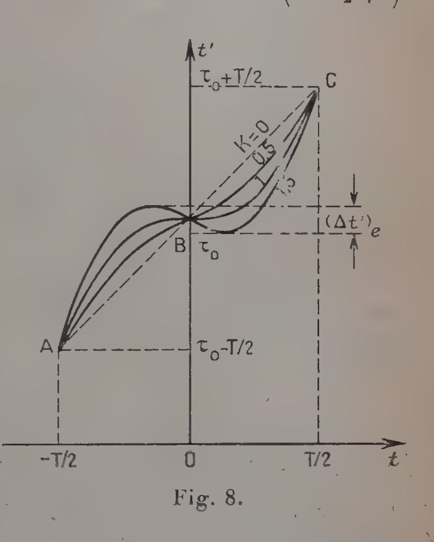


Fig. 8.

$$\frac{i'}{i} = \left| \frac{dt}{dt'} \right| = \frac{1}{|1 - K \cos \omega t|},$$

de façon que $dq' = i' \mid dt' \mid = i \mid dt \mid = dq$.

Sinon :

$$\frac{i'}{i} = \left| \frac{dt_1}{dt'} \right| + \left| \frac{dt_2}{dt'} \right| + \ldots$$

Les figures 8 et 9, représentent les courbes $t' = f(t)$ et $t' = \varphi(t)$ respectivement, pour différentes valeurs du degré de rassemblement K. Soit $\Delta t'$, l'intervalle de temps correspondant à l'intervalle de phase $\Delta \varphi = \omega \Delta t'$, dans lequel nous voulons que le maximum de particules traversent la section transversale d'abscisse L. Il faut, puisque i est constant, rendre maximum la longueur de la projection horizontale de l'arc de courbe dont les ordonnées sont comprises dans l'intervalle $\Delta t'$.

(¹) On conçoit, en effet, qu'un même temps t', d'arrivée en L, puisse correspondre à plusieurs instants différents de traversée du rassembleur.

Une simple observation de la figure 8 montre que, puisque les portions de courbe comprises entre O et — T/2 ou O et T/2 sont toutes convexes et ne se coupent qu'en B et A ou C, le degré de rassemblement

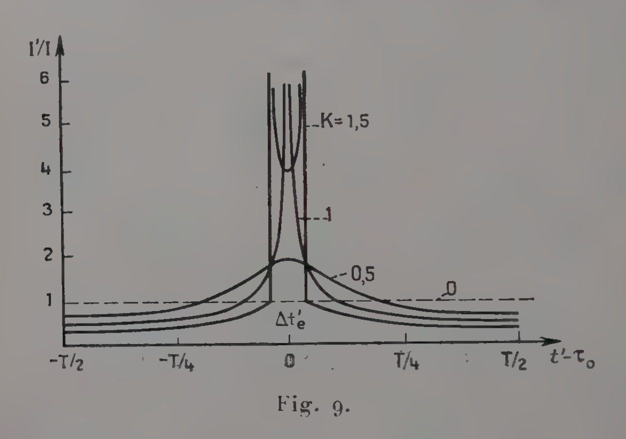


Fig. 9.

optimum est celui qui fait coïncider l'intervalle $\Delta t'$ avec celui dans lequel la pente de la courbe est négative ou nulle. Soit $(\Delta t')$ cet intervalle. Les valeurs de t' correspondantes s'obtiennent en écrivant (éq. 14) :

$$\left(\frac{dt'}{dt}\right)_e = 1 - K \cos \omega t_e = 0.$$

Donc :

$$\cos \omega t_e = \frac{1}{K}$$

et :

$$\omega t'_e = \text{arc cos } \frac{1}{K} + \omega \tau_0 - K \sin \text{arc cos } \frac{1}{K}.$$

Finalement :

$$\left.\begin{aligned} \omega(\Delta t')_e &= 2\left(K \sin \text{arc cos } \frac{1}{K} - \text{arc cos } \frac{1}{K}\right) \\ &= 2\left(\sqrt{K^2 - 1} - \text{arc cos } \frac{1}{K}\right) \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

qu'il faut égaler à $\Delta\varphi$.

La figure 10 donne la courbe $K = f[\omega(\Delta t')_e]$.

Il est clair que le nombre d'électrons groupés dans un intervalle de phase $\Delta\varphi$ croît avec l'étendue de celui-ci. Il faut donc faire un compromis entre l'étroitesse des paquets (maximum pour $K = 1$) et leur charge (qui croît avec K).

La proportion d'électrons groupés dans l'intervalle $\Delta t'_e$ peut être calculée aisément de la façon suivante : assimilons CD à une portion de droite de pente égale à la pente de la courbe au point C. Celle-ci vaut :

$$\frac{dt'}{dt} = 1 - K \cos \omega t = 1 + K.$$

D'autre part :

$$\Delta t'_c = \frac{T}{2} - \frac{\Delta t'_e}{2}.$$

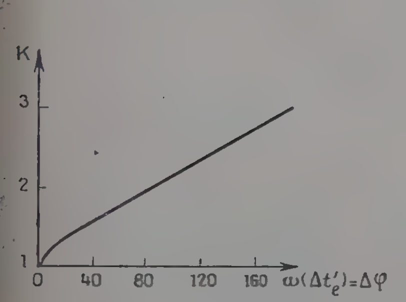


Fig. 10. — Degré optimum de rassemblement.

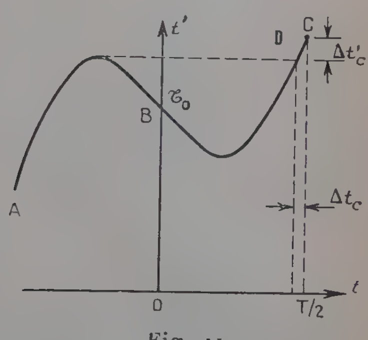


Fig. 11.

Or, $\Delta t'_e$ est donné par l'équation (15) et la figure 10 en fonction de K. On en déduit :

$$\Delta t_c = \frac{\Delta t'_c}{1 + K}.$$

La proportion cherchée est alors donnée par :

$$g = 1 - \frac{\Delta t_c}{T/2}.$$

Tout ce qui vient d'être dit n'est valable que si l'espace rassembleur est infiniment court et si la vitesse des électrons est assez faible pour ne pas nécessiter une correction de relativité. La correction classique pour la longueur finie du rassembleur (si elle n'est pas trop grande) consiste à écrire que l'effet produit est le même que celui dû à un rassembleur infiniment court auquel on appliquerait la tension réelle multipliée par $\frac{\sin \theta/2}{\theta/2}$ où θ est l'angle de transit dans le rassembleur.

Pour l'application que nous avons en vue, il faut aussi faire la correction de relativité. Si l'on part de la relation bien connue :

$$eV_0 = m_0 c^2 \left[\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1\right]$$

on trouve après quelques manipulations :

$$\frac{dv}{v_0} = 2\left(\frac{1}{\beta^2} - 1\right)\left(1 - \sqrt{1-\beta^2}\right) \cdot \frac{dV}{V_0}, \quad (16)$$

où $\delta = 2\left(\frac{1}{\beta^2} - 1\right)\left(1 - \sqrt{1-\beta^2}\right)$ est le facteur de correction dont les variations avec β sont représentées figure 12.

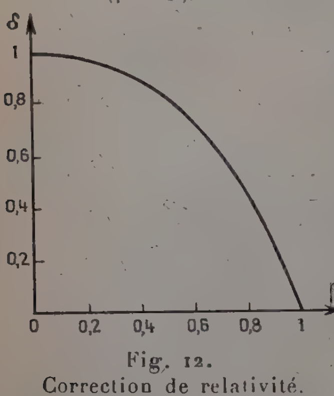


Fig. 12.
Correction de relativité.

On voit donc que l'on peut utiliser les relations classiques de la modulation de vitesse sous réserve de remplacer, dans les calculs, la tension appliquée par celle qu'on obtient en la multipliant par :

$$\delta \frac{\sin \theta/2}{\theta/2} .$$

Il est important de noter la dispersion des vitesses des particules au sein d'un même paquet : c'est là un effet parasite du point de vue de l'accélérateur, mais inévitable avec ce mode de groupement. Cette dispersion de vitesse est donnée par :

$$\frac{\Delta v}{v_0} = k = \frac{K}{\omega \tau_0} .$$

Il faut donc pour un degré de rassemblement K donné, prendre τ_0 aussi grand que possible, c'est-à-dire un espace de glissement aussi long que possible.

Puisque $\frac{\Delta v}{v_0} = \frac{1}{2}\frac{\Delta V}{V_0}$, cela présentera l'avantage supplémentaire de réduire la tension ΔV nécessaire au rassembleur.

2. Influence du groupement préliminaire des électrons sur le spectre d'énergie de l'accélérateur. — L'étude des trajectoires des particules dans un accélerateur linéaire d'électrons est très malaisée dans le cas général où la vitesse de phase de l'onde varie le long du tuyau. D'ailleurs les électrons ayant une masse au repos très petite, ils atteignent très rapidement des vitesses très voisines de celles de la lumière.

Aussi dans un accélérateur de grande puissance, la vitesse de l'onde est pratiquement constante et égale à c sur la plus grande partie de sa longueur. C'est pourquoi nous allons considérer ici le cas simple d'un accélérateur de vitesse de phase c.

Slater (17) a montré que l'on pouvait représenter, de façon simple

et élégante, les trajectoires des particules dans l'espace de phase (fig. 13).

Les électrons pénètrent dans le guide accélérateur avec une énergie U_0, uniformément distribuée sur toutes les phases. Les conditions initiales, pour chaque particule sont représentées par les points d'intersection de l'horizontale U_0 avec les courbes d'hamiltonien constant 1, 2, 3... Le point représentatif de chaque particule se déplace sur une de ces courbes, tout le long de sa trajectoire. Toute particule dont le point représentatif initial se trouve sur BB′ est captée par l'onde et accélérée tout en se déphasant en arrière jusqu'à une phase bien déterminée qu'elle n'atteint qu'asymptotiquement. Au contraire, les électrons dont les points représentatifs se trouvent initialement sur AB ou A′B′ ne sont pas captés par l'onde. Leur déphasage arrière croît indéfiniment tandis que leur énergie oscille autour de U_0.

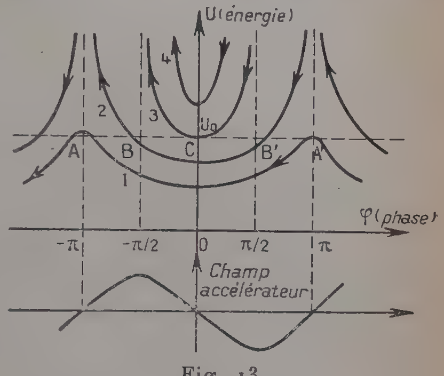


Fig. 13.
Diagramme de phase pour $v_0 = c$.

Chu (1) (2) (3) a montré que les phases initiale φ_0 et asymptotique φ_A sont liées par la relation :

$$\cos \varphi_A = \cos \varphi_0 - \frac{2\pi}{\alpha}\left(\frac{1-\beta_{e_0}}{1+\beta_{e_0}}\right)^{1/2} \tag{17}$$

où : $\beta_{e_0} = \frac{v}{c}$, vitesse initiale de l'électron (v_{e_0}) ;

$\alpha = \frac{E_0 e \lambda}{m_0 c^2}$, e charge de l'électron, $\lambda = \lambda_0 = \lambda_\theta$;

E_0 = champ accélérateur.

On voit que la valeur minimum du paramètre, à partir de laquelle des électrons commencent à être captés par l'onde, et qui correspond à la tangente horizontale à la courbe 2, est donnée par :

$$\alpha_0 = \pi \left(\frac{1-\beta_{e_0}}{1+\beta_{e_0}}\right)^{1/2}.$$

Si l'on considère un accélérateur très long, on peut dire que l'énergie de sortie U_A est proportionnelle au champ accélérateur corrrespondant à la phase φ_A, c'est-à-dire à sin φ_A.

La figure 14 représente U_A en fonction de φ_0, pour une certaine valeur de β_{e_0}.

Enfin la proportion d'électrons accrochés est :

$$F = \frac{1}{\pi} \operatorname{Arc\,cos} \left[\frac{2\pi}{\alpha} \left(\frac{1 - \beta_{e_0}}{1 + \beta_{e_0}} \right)^{1/2} - 1 \right]. \tag{18}$$

Dans un tel accélérateur où, rappelons-le, le problème de la stabilité radiale ne se pose pas puisque la force défocalisante est nulle, la phase initiale optimum est celle qui correspond à $\varphi_A = -90°$, car l'énergie de sortie est alors maximum.

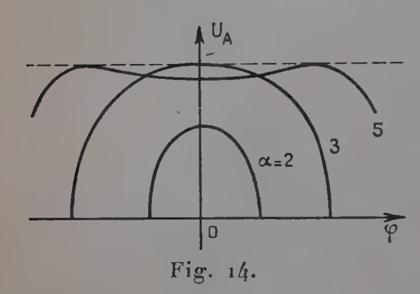


Fig. 14.

D'autre part, en différentiant (17) on obtient :

$$\frac{d\varphi_A}{d\varphi_0} \sin \varphi_A = \sin \varphi_0$$

qui montre que la dispersion des phases asymptotiques est nulle pour $\varphi_0 = 0$. Pour que $\varphi_0 = 0$ corresponde à $\varphi_A = -90°$, il faut que :

$$\frac{2\pi}{\alpha} \left(\frac{1 - \beta_{e_0}}{1 - \beta_{e_0}} \right)^{1/2} = 1, \tag{19}$$

c'est-à-dire que la droite horizontale U_0 soit tangente à la courbe 3 (1). Il y a alors un léger groupement spontané en phase et énergie autour de l'électron $\varphi_0 = 0$.

Donc si l'on veut réaliser un groupement préliminaire, c'est autour de cet électron qu'il faut constituer les paquets.

En partant de (17) modifiée à cause de (19) :

$$\cos \varphi_A = \cos \varphi_0 - 1, \tag{17'}$$

avec $U_A = C \sin \varphi_A$ (2), on trouve :

$$\frac{(U_A)_{max} - U_A}{(U_A)_{max}} = \frac{\Delta U_A}{(U_A)_{max}} = 1 - \sin \varphi_A = 1 - \sqrt{1 - 4 \sin^4 (\varphi_0/2)} \tag{20}$$

qui donne l'écart relatif entre l'énergie de sortie de l'électron de phase initiale φ_0 et celle correspondant à $\varphi_0 = 0$. Cette relation montre que 26 p. 100 seulement de tous les électrons injectés sans groupement

(1) La figure 13 montre qu'un léger accroissement de α, par rapport à la valeur tirée de cette équation, peut être bénéfique.

(2) Il résulte de (17') que seuls sont accrochés les électrons tels que $-90° < \varphi_0 < 90°$.

préalable acquièrent une énergie qui ne diffère pas de plus de 5 p. 100 de $(U_A)_{max}$.

D'autre part, en respectant toujours la condition (19), on calcule, d'après (18), que 50 p. 100 seulement des électrons injectés sont captés par l'onde.

Dans quelle mesure ces résultats peuvent-ils être améliorés par un groupement préliminaire autour de l'électron de phase initiale $\varphi_0 = 0$?

Proposons-nous, par exemple, de communiquer au plus grand nombre possible d'électrons une énergie qui ne diffère pas de plus de 5 p. 100 de $(U_A)_{max}$. La relation (20) montre que les électrons les moins accélérés $(0{,}95\ U_A)_{max}$ sont ceux dont la phase initiale est $\pm 47°$. Pour atteindre le but fixé, il faut donc grouper le plus d'électrons possible dans l'intervalle de phase $\pm 47°$. Or, on a vu au § II.1 qu'il fallait pour cela adopter un degré de groupement défini par la figure 9. On trouve, dans ce cas, $K_{opt} = 2$ environ et, avec la méthode indiquée dans le même paragraphe, on calcule la proportion d'électrons dont l'énergie finale est comprise dans la bande utile :

$$g = 0{,}76$$

au lieu de 26 p. 100 sans groupement, c'est-à-dire trois fois plus. On pourrait de même calculer que la proportion d'électrons captés par l'onde passe de 50 p. 100, sans groupement, à 83 p. 100 avec un degré de groupement $K = 2$.

Ainsi le groupement préliminaire permet d'augmenter le courant de sortie et la finesse du spectre énergétique. Malheureusement il entraîne aussi comme on l'a vu au paragraphe précédent, une dispersion de vitesse à l'entrée de l'accélérateur. Nous allons calculer la dispersion $\frac{\Delta U_A}{U_A}$ des énergies de sortie correspondant à une dispersion $\frac{\Delta\beta_{e_0}}{\beta_{e_0}}$ des vitesses d'entrée, pour une même phase initiale φ_0. En différentiant l'équation (17), on trouve :

$$-\sin\varphi_A \Delta\varphi_A = \frac{2\pi}{\alpha} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\frac{1-\beta_{e_0}}{1+\beta_{e_0}}}} \cdot \frac{2\Delta\beta_{e_0}}{(1+\beta_{e_0})^2}$$

et en tenant compte de (19) :

$$\Delta\varphi_A = -\frac{1}{\sin\varphi_A} \cdot \frac{\Delta\beta_{e_0}}{1-\beta_{e_0}^2}$$

d'où :

$$\frac{\Delta U_A}{U_A} = \frac{\Delta\varphi_A}{\operatorname{tg}\varphi_A} = -\frac{1}{\sin\varphi_A \cdot \operatorname{tg}\varphi_A} \cdot \frac{\Delta\beta_{e_0}}{1-\beta_{e_0}^2} = \frac{2\sin^2\varphi_0/2}{1-4\sin^4 \cdot \varphi_0/2} \cdot \frac{\Delta\beta_{e_0}}{1-\beta_{e_0}^2}. \quad (21)$$

La variation de la fonction :

$$\gamma(\varphi_0) = \frac{2 \sin^2 \varphi_0/2}{1 - 4 \sin^4 \varphi_0/2}$$

est représentée sur la figure 15. La dispersion des énergies de sortie est d'autant plus faible que $|\gamma_0|$ est plus petit. Si les paquets sont étroitement groupés autour de $\varphi_0 = 0$ et si $\beta_{e_0} \leqslant 0{,}5$, $\frac{\Delta U_A}{U_A}$ ne dépassera pas $\frac{\Delta \beta_{e_0}}{\beta_{e_0}}$. Ainsi, pour des paquets d'une largeur $\Delta\varphi = 90°$, (K = 2) avec $\beta_{e_0} = 0{,}5$ et $\frac{\Delta \beta_{e_0}}{\beta_{e_0}} = 2$ p. 100, on trouve $\frac{\Delta U_A}{U_A} = 0.6$ p. 100.

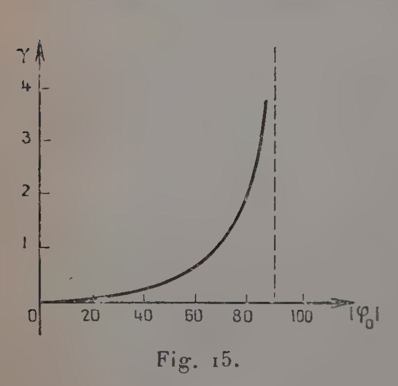


Fig. 15.

Si la dispersion des vitesses d'entrée est due à un degré de rassemblement K, on peut écrire, sans faire une grosse erreur :

$$\frac{\Delta \beta_{e_0}}{\beta_{e_0}} = k = \frac{K}{\omega \tau_0}.$$

L'équation (21) prend alors la forme :

$$\frac{\Delta U_A}{U_A} = \gamma k \frac{\beta_{e_0}}{1 - \beta_e^2}. \tag{21'}$$

3. Cas d'un accélérateur à vitesse de phase variable. Groupements adiabatiques et non-adiabatiques. — Dans le cas des petits accélérateurs linéaires d'électrons (jusqu'à quelques MeV), la vitesse de phase est variable sur la plus grande partie de la longueur utile de l'appareil. Il est alors beaucoup moins aisé de déterminer l'énergie de sortie d'un électron en fonction des conditions initiales (vitesse de phase). Chu (2) a pu montrer, cependant, qu'en faisant varier judicieusement les paramètres du guide accélérateur on pouvait obtenir un groupement très étroit, en phase, des particules, à la sortie du tuyau. Si l'on utilise un tel dispositif pour injecter les électrons dans un grand accélérateur à vitesse constante, le spectre d'énergie à la sortie est sans doute très bon.

Mais, groupement en phase ne signifie pas groupement en énergie, au contraire. Ainsi, les électrons sortant de la section de rassemblement, en tête de l'accélérateur, calculés par Chu sont bien groupés en phase dans un intervalle de ± 10°. Mais leurs énergies sont comprises entre 3 et 6 MeV, ce qui représente une dispersion énorme.

Plus précisément, Hereward (6) se rapportant à l'espace de phase de Slater, relatif à un accélérateur à vitesse de phase variable, montre que tous les électrons initialement compris dans l'un des ovales (hamiltonien constant) demeurent enfermés dans une courbe qui se modifie progressivement à partir de celle-ci. Cette courbe a vaguement la forme d'une ellipse dont le produit des deux axes, $\delta U \times \delta\varphi$, est constant si tous les paramètres varient lentement le long du tube. On dit qu'il y a groupement adiabatique.

Ce dispositif n'est donc pas avantageux pour un accélérateur de quelques MeV.

Par contre, le groupement par modulation de vitesse, lui, n'est pas adiabatique. Le long de l'espace de glissement, δU reste constant, tandis que $\delta\varphi$ varie et passe par un minimum. C'est là l'avantage de ce mode de groupement sur l'autre.

Un de ses inconvénients est qu'il ne peut s'effectuer pratiquement qu'à faible énergie et qu'il ne peut donc participer à l'accélération des électrons ni servir à les injecter directement dans un accélérateur à vitesse de phase constante.

Bien que n'ayant pas abordé l'étude quantitative de l'influence du groupement préliminaire sur les performances d'un petit accélérateur, nous avons entrepris de doter le nôtre d'un dispositif de modulation de vitesse et l'expérience a donné des résultats intéressants.

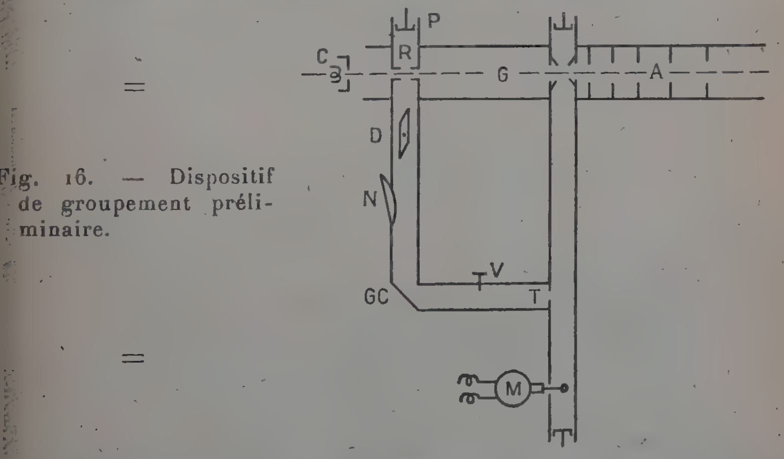


Fig. 16. — Dispositif de groupement préliminaire.

4. Réalisation du dispositif de groupement des électrons à l'entrée de l'accélérateur. — Le schéma de principe est reproduit figure 16 ([1]). On y voit un guide d'onde coudé, GC, terminé par un piston mobile P, et qui joue le rôle d'une cavité résonnante excitée, à travers le trou T,

([1]) La figure est parallèle aux petites faces du guide d'onde 10 cm.

par le magnétron M qui alimente le tube accélérateur A. Le faisceau issu du canon C traverse le guide GC, en un point où le champ électrique axial est maximum. Les électrons ne subissent l'action du champ que dans l'espace de rassemblement R limité à une longueur de 10 mm environ par deux tubes de laiton cylindriques coaxiaux.

Les paquets se constituent dans l'espace de glissement G. La fréquence de résonance du guide GC est déterminée par la position du piston mobile P, celle du déphaseur D, et l'enfoncement de la vis V. L'amplitude de la tension appliquée au rassembleur est contrôlée par l'atténuateur N. Sa phase peut être modifiée par un léger déplacement de la fréquence de résonance, la variation d'amplitude étant compensée par l'atténuateur.

Calcul des éléments du rassembleur. — Nous sommes partis des données suivantes :

$\omega = 2\pi f = 1{,}88.10^{10}$ rad/sec ; $K = 2$;
$l =$ longueur de l'espace de glissement $= 310$ mm ;
$V_0 = 24$ kV, donc $v_0 = 0{,}3c = 9\ 10^9$ cm/sec et $\tau_0 = 3{,}4.10^{-9}$ sec

d'où :

$$k = \frac{1}{2}\frac{\Delta V}{V_0} = 3.10^{-2} \qquad \text{et} \qquad \Delta V = 1{,}45 \text{ kV}.$$

Supposons que l'espace rassembleur soit constitué par l'intervalle compris entre les deux grandes faces du guide GC, au point R. On sait (14) que l'impédance caractéristique d'un guide d'onde dans le mode H_{01} est :

$$Z_c^{\Omega} = \frac{2a}{b}\frac{\lambda_\theta}{\lambda} 377.$$

$a =$ hauteur de la section droite $= 3$ cm ;
$b =$ base de la section droite $= 6{,}6$ cm ;
$\lambda = 10$ cm et $\lambda_\theta = 15{,}2$ cm.

On en tire $Z_c = 520$ ohms.

Si l'on appelle V_{max}, la différence de potentiel entre les milieux opposés des deux grandes faces du guide, on a :

$$P^{W} = \frac{V_{max}^2}{2Z_c}$$

pour un taux d'onde stationnaire égal à 1. Si l'on fait $V_{max} = \Delta V$ (voir ci-dessous) on trouve $P \neq 23$ kW. Cela fait 23 db environ au-dessous du niveau de puissance (300 kW, 18 kV) dans le guide principal dont il s'agit de dériver l'énergie nécessaire au rassembleur. Cette proportion est trop importante ; en effet, le degré de couplage d'un trou tel que T (fig. 16) atteint difficilement 30 db (18). Au lieu de considérer un autre mode de couplage plus serré (qui, d'ailleurs, aurait réa

défavorablement sur l'adaptation du magnétron), nous avons constitué avec le guide GC, une cavité résonnante, lâchement couplée au guide principal.

La cavité résonnante GC. — Il fallait d'abord éviter les réflexions parasites associées au coude. Une forme de coude assez facile à réaliser est indiquée sur la figure ci-contre.

Pour un coude de 90°, on trouve (réf. 14, p. 203) :

$$\frac{c}{d_0} = \frac{c}{b\sqrt{2}} = 0{,}6.$$

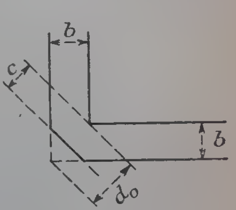


Fig. 17. — Guide coudé sans réflexion.

Nous avons contrôlé que ce coude avait une réflexion négligeable. Le trou de couplage avec le guide principal a un diamètre de 20 mm. Le degré de couplage est alors de 30 db (18). A l'entrée du guide de dérivation, on aura donc : $V_{max} = 0{,}56$ kV. A l'autre extrémité, le court-circuit P (fig. 16) est disposé à 11.3 cm ($\# \, 3\lambda_g/4$ pour 3 000 Mc/sec) du rassembleur R, de façon que la crête des ondes stationnaires coïncide avec ce point. La tension en ce point peut être calculée comme suit : soit une ligne (ou un guide) électromagnétique, de constante de propagation $\gamma = \alpha + j\beta$, court-circuitée à une extrémité ($z = 0$) et alimentée par une tension V_s à l'autre extrémité ($z = l$).

En un point d'abscisse z, la tension est $V_z = V_s \dfrac{\text{sh}\, \gamma z}{\text{sh}\, \gamma l}$.

Si la constante d'atténuation α est assez petite, on peut écrire :

$$\text{sh}\, \gamma z \# \alpha z \cos \beta z + j \sin \beta z.$$

D'autre part, si $l = k \dfrac{\lambda_g}{2}$, il y a résonance et $\sin \beta l = 1$, $\cos \beta l = 0$.

On peut donc écrire :

$$V_z = j V_s \frac{\sin \beta z}{\alpha l}$$

dont la valeur absolue maximum est $V_s/\alpha l$.

Dans le cas présent (guide en laiton, section 29,5 × 66,4 et $\lambda = 10$ cm) :

$$\alpha = 0{,}02 \text{ db/m} = 2{,}3 \cdot 10^{-3} \text{ Neper/m} \qquad \text{et} \qquad l = 1{,}35 \text{ m}$$

d'où :

$$1/\alpha l = 320 \qquad \text{et} \qquad (V_z)_{max} = 180 \text{ kV}$$

valeur qui correspond à un coefficient de sécurité confortable.

En réalité pour réduire le temps de transit dans le rassembleur, celui-ci est constitué par deux petits cylindres métalliques, aux parois

minces, d'un diamètre intérieur de 10 mm fixés au milieu des grandes faces du guide, perpendiculairement à elles et en face l'un de l'autre. L'espace rassembleur est ainsi réduit à 5 mm de long. En supposant le champ uniforme dans cet espace, on calcule les coefficients de correction :

$$(\sin \theta/2)/(\theta/2) = 0{,}95 \qquad \text{et} \qquad \delta = 0{,}93$$

(voir II.1). Au total cela fait 0,88 qui n'est pas encore trop petit. Cependant le rassembleur constitue une capacité non négligeable en parallèle sur le guide d'onde. Aussi le piston P est fixé non pas à $3\lambda_\theta/4$, mais à une distance (déterminée par une mesure) telle que cette capacité entre en résonance avec l'impédance réactive ramenée par le court-circuit P à la fréquence de travail. La partie RP du guide d'onde est alors équivalente à une longueur $3\lambda_\theta/4$ non shuntée par une capacité. On retrouve donc un maximum de tension en R et les calculs précédents sont encore valables.

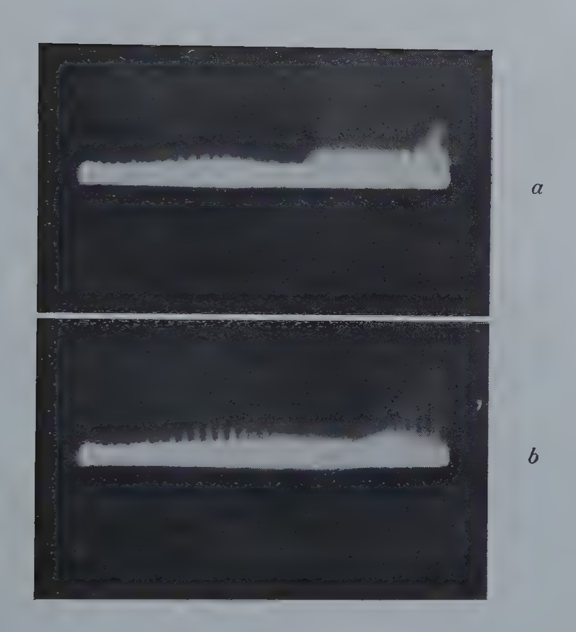
Organes de réglage. — *a*) Déphaseur. — La longueur du guide GC ne peut être exactement celle pour laquelle la résonance a lieu. Un dispositif a donc été prévu qui permet de contrôler la longueur équivalente de ce résonateur : c'est un déphaseur (fig. 16) constitué par une longue pièce en plexiglas (380 mm) effilée aux deux extrémités (pour éviter les reflexions) et d'une épaisseur de 13 mm qui peut se déplacer dans le guide, parallèlement aux grandes faces et au plan de la figure. La longueur équivalente de cette partie de GC est d'autant plus petite que la pièce en plexiglas est plus éloignée du milieu des grandes faces du guide Le calcul de ce déphaseur a été mené avec la méthode indiquée dans la référence 11, p. 572. Un moyen supplémentaire de réglage est fourni par la vis V.

b) Atténuateur. — Les organes de réglage précédents influent non seulement sur l'amplitude des champs dans le guide GC, mais aussi sur leur phase par rapport aux champs dans le guide d'onde principal. C'est ainsi, d'ailleurs, qu'on arrive à régler l'instant d'entrée des paquets d'électrons dans le tuyau accélérateur. Mais cette dépendance rend indispensable un organe indépendant ou presque de réglage de l'amplitude. C'est le rôle de l'atténuateur N (fig. 16) qui a été fabriqué à partir d'une plaque de bakélite de 3 mm d'épaisseur ; celle-ci a été enduite de colle cellulosique puis saupoudrée uniformément avec du graphite. Un atténuateur de ce type ayant une longueur de 120 mm et une largeur de 30 mm peut donner un affaiblissement de 20 db ou plus au maximum d'enfoncement.

5. Résultats. — Les essais ont été menés de la façon suivante : la tension du rassembleur étant réduite à zéro, on cherche à obtenir à

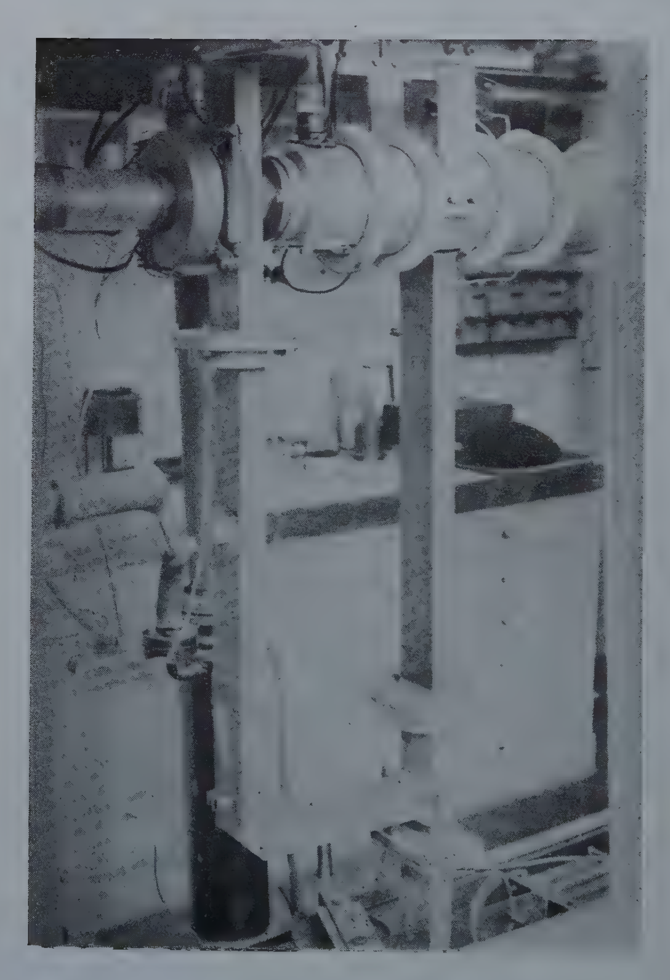
Annales de Physique
13e Série, t. 1 (Novembre-Décembre 1956).

PLANCHE I
PAPOULAR



MASSON ET Cie, ÉDITEURS

Annales de Physique
13e Série, t. 1 (Novembre-Décembre 1956).



c

l'aide de réglages dont on dispose, le spectre le plus étroit possible avec l'énergie et le débit maxima. Un exemple en est donné par la planche I*a*. Puis laissant inchangés tous les paramètres de l'accélérateur proprement dit, on règle ceux du rassembleur de façon à obtenir le spectre optimum. C'est ainsi que la planche I*b* représente le spectre de I*a* amélioré par un groupement adéquat. On peut voir que la hauteur des pics est doublée sans que la finesse du spectre en soit diminuée. En même temps le débit de l'accélérateur est accru de 100 p. 100. Des améliorations du même ordre ont pu être obtenues avec des spectres centrés sur des énergies inférieures. La planche 1 *c* est une vue d'ensemble de l'accélérateur avec, en gros plan, le système rassembleur.

DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE AUX ÉNERGIES VOISINES DE 1 MeV

Comme on l'a vu au chapitre II, la diffraction électronique a été utilisée, dans ce travail, pour étalonner en énergie notre accélérateur linéaire. L'objet de cette deuxième partie est d'abord d'exposer la technique expérimentale mise en jeu pour ces mesures. Mais une fois celles-ci effectuées, il est apparu que, inversement, l'accélérateur permettait d'obtenir aisément et rapidement des diffractogrammes d'électrons de grande énergie et dont l'énergie peut être contrôlée dans un domaine étendu. L'appareillage a donc été utilisé avec quelques modifications mineures, pour étudier divers types de diagrammes de diffraction obtenus avec des objets diffractants, de constitutions diverses. L'effort principal a été porté sur l'obtention et l'étude des lignes de Kikuchi. Nous avons comparé les résultats obtenus à ceux que la théorie laisse prévoir et à ceux rapportés par d'autres auteurs travaillant à des énergies plus faibles.

CHAPITRE PREMIER

Technique expérimentale.

1. Le diffractographe [1]. — Le schéma de principe est le même que celui de la figure 3, avec les dimensions 400,50 et 834 mm au lieu de 250,50 et 410 mm respectivement. Une rallonge intercalée entre la len-

[1] Il s'agit là du dernier modèle utilisé, qui a été construit, compte tenu de l'expérience acquise avec deux modèles d'essai qui étaient moitié moins longs.

tille et le diaphragme d_3 permet de faire converger les rayons sur celui-ci, qui porte l'objet diffractant. On observe l'image sur un écran fluorescent E. Une fois la mise au point faite, on expose le film (ou la plaque photographique) f, qui est fixé à un support escamotable. La planche II est une photographie de l'ensemble. On reconnaît à l'extrême gauche les deux bobines de déviation magnétique du monochromateur. On distingue aussi, fixés à l'un des montants du châssis support, deux rhéostats de commande de l'accélérateur qui peuvent être manipulés pendant l'observation de l'écran fluorescent.

Les diaphragmes. — Le diaphragme d_1, à 50 mm de l'axe de symétrie du champ magnétique, est en réalité constitué par l'extrémité d'un tube de 200 mm de long et 10 mm de diamètre intérieur. Il est destiné à éliminer les électrons qui, ayant une phase initiale défavorable, sont éloignés de l'axe par l'effet des forces défocalisantes. L'ouverture du diaphragme d_2 situé à 50 mm de H, peut prendre deux valeurs différentes : 1 mm et 0,2 mm. Il est constitué par une plaque de métal usiné coulissant dans une glissière verticale. Son mouvement est commandé de l'extérieur à travers un joint Wilson. A chacune des positions correspondant aux extrémités de sa course, un des deux trous percés dans cette plaque se présente devant le faisceau d'électrons. Pendant les réglages, c'est le gros trou (∅ 1 mm) qui délimite le faisceau utile; pendant les poses, il est remplacé par le petit trou (∅ 0,2 mm).

Enfin, le troisième diaphragme, situé à une cinquantaine de millimètres du second, est un trou de 2 ou 3 mm percé dans le porte-objet qui est plan, comme tous les objets étudiés ici (peaux d'or ou d'aluminium, feuilles de mica). Ce porte-objet, fixé à l'extrémité d'une tige verticale traversant un joint Wilson, a deux degrés de liberté (rotation de même axe que la tige et translation parallèle à cet axe).

La bobine de focalisation. — Elle est un élément essentiel de ce diffractographe. En effet, le débit de l'accélérateur est trop faible pour qu'on se permette d'obtenir un faisceau délié en alignant simplement des diaphragmes de faible ouverture : trop d'électrons seraient perdus. Au contraire, la lentille que nous avons utilisée permet de concentrer tous les rayons gaussiens issus de d_2 en un point qui sera fortement éclairé.

Cette lentille magnétique blindée a été considérée comme mince et faible et calculée en conséquence, compte tenu de la correction nécessaire de relativité. Le nombre d'amp-tours nécessaires est donné par :

$$A = 260\sqrt{\frac{Vds}{ab}}$$

où : V = tension d'accélération des électrons en kilovolts;

d = diamètre de la gorge de la lentille (cm),
a et b = distances à la lentille de l'objet et de l'image (cm),
$s = a + b$ (cm).

Dans le cas présent, $a = 40$, $b = 90$, $s = 130$, $d = 0,8$. Pour 1 MeV, il vient $A = 1\,430$ amp-tours. La bobine comporte 2 200 tours de fil de 5/10 et supporte facilement 1 A. Le courant magnétisant est contrôlé par un potentiomètre alimenté par une batterie d'accumulateurs.

Le corps du diffractographe. — En avant de la lentille, le corps de l'appareil est constitué par un tube de laiton d'un diamètre réduit.

En arrière de la lentille, c'est un gros tube de duralumin de 85 × 100 mm, donc assez ouvert, pour permettre d'observer à l'extrémité toute la partie intéressante du diagramme de diffraction. Le joint Wilson, à travers lequel on commande la position du porte-objet, est fixé à ce tube. La position de l'objet est repérée à l'aide d'une flèche et d'une graduation marquée sur le métal.

2. Écrans fluorescents. — L'écran est observé par transmission. Pour éviter les effets nocifs des rayons X, nous avons utilisé du verre au plomb (Société « L'Optique scientifique ») d'une épaisseur de 10 mm comme support de la couche fluorescente. Celle-ci est à base de sulfure de zinc (sulfure télévision, Gignoux et Cie, Lyon). Ce produit en poudre est dissous dans l'acétone [1]. Quelques gouttes de collodion donnent à la solution un caractère adhésif. Il est important de déterminer par des essais préalables, les proportions optima d'acétone, de collodion, et de matière fluorescente, compte tenu de la surface de l'écran, pour éviter, soit la floculation, soit la formation d'une pellicule trop épaisse que les rayons lumineux ne pourraient traverser. Pour obtenir une couche homogène et peu rugueuse, nous avons adopté la méthode suivante : sur la plaque de verre bien propre et maintenue horizontalement, on verse lentement, au centre, la préparation fluorescente. Puis on imprime à la plaque un mouvement régulier composé d'une rotation autour d'un axe vertical passant par son centre et d'une rotation autour de son axe central, celui-ci faisant un petit angle avec celui-là. De cette façon la matière fluorescente se distribue très uniformément sur toute la surface du verre. L'écran ainsi obtenu est très solide. La charge du faisceau incident étant très faible, on n'a pas jugé utile de métalliser la surface fluorescente.

Précisément à cause de la faible intensité du faisceau, on est en général obligé de faire l'obscurité totale et d'attendre que l'œil s'y soit

[1] Lorsque le support de la couche fluorescente est en plexiglas, il faut éviter l'acétone ou en mettre peu car elle attaque le plexiglas.

accoutumé, avant d'entreprendre l'observation. Seul le spot intense, image du diaphragme d_2 en l'absence d'objet diffractant, est observable en pleine lumière.

Même dans l'obscurité, les seuls diagrammes que nous ayons pu voir directement sont ceux de Kikuchi. Des anneaux de Debye-Scherrer ou des diagrammes de points, on ne voit que le centre, intense, entouré d'une tache circulaire, qui l'est moins Celle-ci est due à la diffusion des électrons par les molécules de l'objet diffractant; elle empêche les anneaux ou les points de se distinguer du fond. D'ailleurs, un autre facteur de brouillage de l'image est la lumière diffuse, provenant du spot central et réfléchie sur la face arrière de la plaque de verre. Ces deux effets sont beaucoup moins sensibles avec les lignes de Kikuchi, car alors le centre de l'image est beaucoup moins éclairé et le diagramme se répartit sur tout l'écran.

Nous avons fait des essais d'intensification en partant de l'idée que le rendement lumineux de l'écran pouvait être meilleur pour des énergies d'électrons inférieures. Nous avons donc disposé, sur la couche fluorescente, des feuilles d'aluminium d'épaisseur croissante, de 0 à 0,4 mm et nous avons éclairé le tout avec un faisceau diffus de 1 MeV environ, obtenu par traversée d'une feuille de mica de quelques microns. Il est apparu que la partie de l'écran la plus brillante était celle qui se trouvait derrière une épaisseur de 0,1 à 0,2 mm d'aluminium. Nous avons alors fabriqué un petit écran circulaire en feuille de ce métal et d'une épaisseur de 0,2 mm, portant la matière fluorescente sur la face à l'air libre et observé en transmission. Ayant raclé la couche fluorescente avec une lame de rasoir de manière à réduire progressivement son épaisseur, nous sommes parvenus à observer un spot intense et surtout très net de 0,5 mm de diamètre. Les essais n'ont pas été poursuivis à cause du danger qu'ils présentaient pour l'observateur.

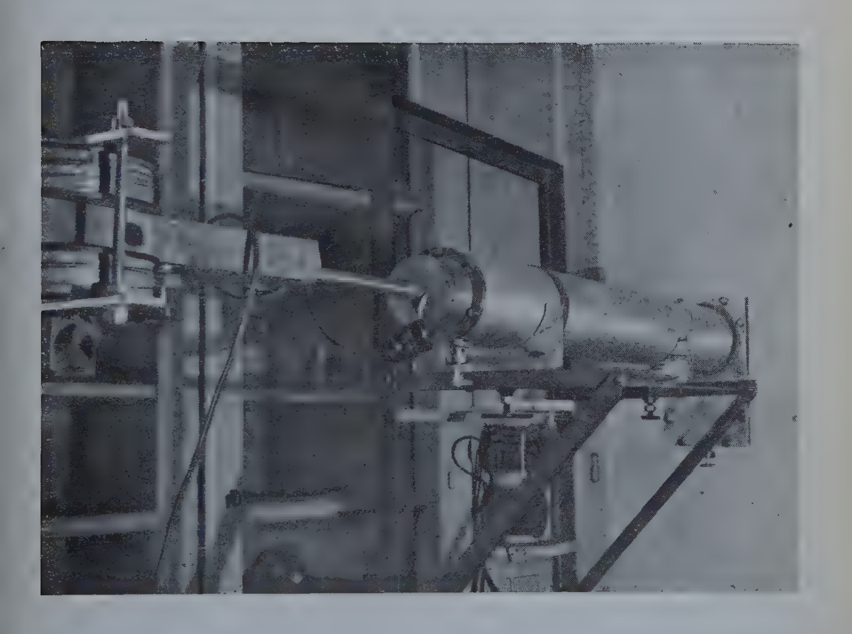
3. Émulsions photographiques. — Nous avons essayé cinq types de films :

1. Rayoscope (Kodak).
2. Pathelith-ortho (Kodak-Pathé).
3. Film Lumière pour procédés photo-mécaniques S. 20.
4. Film pour rayons X, type M (Kodak).
5. Film pour rayons X, Définix (Kodak).

Le rayoscope n'est pas beaucoup moins sensible aux électrons que les deux types suivants. Mais sa définition semble moins bonne et il est très sensible à la lumière. Les types 2 et 3 ont pratiquement les mêmes propriétés. Les types 4 et 5 sont, de loin, les plus sensibles (10 à 15 fois plus) et des deux, c'est le Définix qui exige les temps de pose les plus courts, mais sa définition est moins bonne que celle du type M.

Annales de Physique
13e Série, t. 1 (Novembre-Décembre 1956).

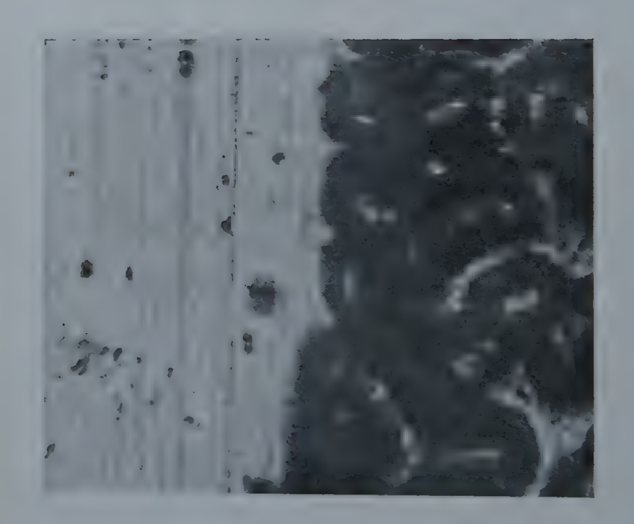
PLANCHE II
PAPOULAR



MASSON ET Cie, ÉDITEURS

Annales de Physique
13e série, t. 1 (Novembre-Décembre 1956).

PLANCHE III
PAPOULAR



MASSON ET Cie, ÉDITEURS

Sous ce rapport, ils sont tous deux nettement inférieurs aux types 2 et 3. Toutefois, il nous a semblé que le Définix s'adaptait quand même mieux que les autres films à nos besoins.

De même que pour les écrans, nous avons fait, pour les films, des essais d'intensification. Ayant soumis des films des types 3 et 5 à un éclairement plus ou moins uniforme, comme dans (III.2), nous avons constaté que les noircissements allaient en croissant dans l'ordre suivant :

1. Type 3 à l'endroit.
2. Type 3 à l'envers.
3. Type 3 à l'envers derrière une première épaisseur de film.
4. Type 3 couvert de bande adhésive transparente collée.
5. Type 5 (les deux faces sont couvertes d'émulsion).
6. Type 5 couvert de bande adhésive collée.

Là encore, on constate que des électrons ralentis impressionnent mieux la couche sensible.

On peut voir aussi qu'un film noircit plus si l'on place, immédiatement derrière lui, une surface de laiton. Cela est probablement dû à une émission de rayons X par cette dernière.

En ce qui concerne la bande adhésive (Scotch tape), son action a un caractère particulier puisqu'elle ne se produit que lorsque la face adhésive est franchement collée au film. On s'est assuré que le développement ne révélait aucune impression extraordinaire sur un film, non exposé ou exposé à la lumière du jour, sur lequel on a préalablement collé un morceau de bande adhésive qu'on a décollé ensuite doucement pour éviter l'effet triboélectrique. L'effet d'intensification de celle-ci est donc dû à l'action des électrons sur la combinaison colle-émulsion. C'est ce qui ressort clairement de la planche III qui représente une photographie au microscope métallographique d'une portion de bande adhésive collée en partie sur un film et exposée ensuite aux électrons. La partie non collée présente le même aspect lisse qu'une bande vierge.

Au contraire, la partie qui a été collée présente des espèces de gros flocons.

Il faut remarquer que la présence de la bande par-dessus l'émulsion ne semble pas diminuer la finesse de l'image.

Dans le présent travail, cet accroissement de sensibilité n'a pu être mis à profit, parce que la largeur des bandes adhésives disponibles était trop réduite.

4. Préparation des échantillons. — ***Peaux d'or.*** — Il s'agit de déposer sur une surface circulaire de 2 ou 3 mm de diamètre, une pellicule d'or amorphe, d'une épaisseur de 10^{-5} à 10^{-4} cm. Un support est indispensable. Il est constitué par une peau mince de collodion dilué

dans l'acétate d'amyle. Ce support est amorphe et, s'il est assez mince, ne diffracte pas les électrons de façon régulière, ni ne les diffuse sensiblement. Voici comment nous le fabriquons. Le porte-objet, petite plaque de cuivre ou laiton de dimensions 25 × 10 × 0,5 mm, portant au centre un trou de diamètre 2 ou 3, est posé au fond d'un verre de montre qu'on remplit presque complètement d'eau distillée. On verse ensuite doucement 2 à 6 gouttes d'une solution à 10 p. 100 de collodion dans l'acétate d'amyle. Au bout de 15 minutes (moins s'il fait chaud, ou si l'on approche une lampe d'éclairage allumée) une peau mince et résistante se forme à la surface de l'eau. S'il y a trop de collodion, elle est ridée. Il faut qu'elle soit lisse et que la lumière qu'elle réfléchit ait une teinte unie et chaude. On incline alors le verre de montre de façon à évacuer l'eau ; la peau adhère au porte-objet et, autour de lui, à la surface de verre. Il est difficile de la découper, même avec une lame de rasoir, surtout quand elle est encore humide. Il est préférable de prendre le porte-objet avec des pinces en le maintenant horizontalement. La peau se déchire autour de lui et les bords, en se recroquevillant, viennent adhérer à sa surface inférieure. Initialement, nous déposions directement l'or sur cette peau par évaporation sous vide : un fil d'or de 5 à 10/10 mm, long de 15 mm environ, est placé dans un creuset de tantale, ayant la forme d'une rigole (40 × 5 × 0,2 mm) et traversé par un courant d'une trentaine d'ampères. En 2 ou 3 minutes, le porte-objet, placé à 4 ou 5 cm du creuset, est recouvert d'une couche d'or assez épaisse. Malheureusement il arrive souvent que la peau de collodion à l'endroit du trou percé dans le porte-objet, se déchire sous l'effet de la chaleur rayonnante ou de l'impact des particules d'or. Aussi avons nous adopté une autre méthode de déposition.

Sous vide, nous déposons d'abord l'or, par évaporation, sur la sur face plane d'un cristal de sel gemme de 1 × 1 cm^2. L'épaisseur de la couche d'or est définie par le fait qu'elle a une couleur bleu gris quand le cristal est posé sur papier blanc. Après avoir laissé sécher la peau de collodion sur le porte-objet pendant une heure environ, on replace le tout au fond d'un verre de montre bien propre. On remplit d'eau distillée en procédant avec soin pour éviter que la peau de collodion se détache du porte-objet. Ensuite, on fait pénétrer lentement le cristal de sel dans l'eau au-dessus du porte-objet, comme l'indique la figure 18. La feuille d'or se détache petit à petit, et flotte à la surface. On évacue l'eau en maintenant la feuille de façon qu'elle vienne se poser sur la peau de collodion, recouvrant le trou du porte-objet. Après séchage à l'air, l'échantillon est prêt.

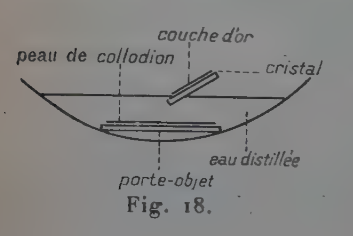


Fig. 18.

Oxyde de zinc (ZnO). — On martèle une fine feuille de zinc jusqu'à atteindre une épaisseur inférieure à 1/10 de millimètre. On la découpe en tiges de 1 à 2 mm de largeur. On en passe [1] une dans la flamme d'un bec de gaz en maintenant au-dessus d'elle une grille metallique à mailles fines (par exemple, fil de 20 microns et pas de 40 microns). Une vive lueur bleu blanchâtre apparaît pendant qu'une épaisse fumée blanche se dépose sur la grille. Souvent, il faut recommencer l'opération plusieurs fois avant que la quantité d'oxyde déposée soit suffisante.

La combustion s'amorce d'autant plus facilement que les tiges de zinc sont moins épaisses et plus propres. Si elle ne s'amorce pas immédiatement, il est inutile d'insister.

Lames minces de mica. — Nous avons toujours utilisé la variété de mica que l'on désigne sous le nom de muscovite [2]. Bien que le mica se clive plus facilement que les autres substances minérales et de façon très régulière, il n'est pas toujours aisé d'obtenir des lames très minces, parallèles au plan de clivage naturel (001) et d'une surface assez grande pour nos expériences. En effet, c'est toujours par transmission que nous opérons ; l'épaisseur ne doit pas dépasser 5 μ et, pour les diagrammes de points, elle doit être inférieure à 1 μ. D'autre part, la surface utile doit avoir un diamètre d'au moins 2 mm et, de plus, être bien plane et régulière.

Voici comment nous procédons pour obtenir des échantillons de mica sous la forme désirée. A partir des blocs ou plaques de mica qu'on trouve sur le marché, on peut facilement obtenir des feuilles de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur, présentant une face de clivage parfaite. Pour réduire encore l'épaisseur, on enfonce la pointe d'un couteau de poche ou mieux, une aiguille effilée dans l'épaisseur de la feuille, sur le côté, parallèlement à la surface de clivage. On introduit à la suite le coin arrondi d'une feuille de carton mince (une carte de visite, par exemple) et on l'enfonce progressivement en lui imprimant une espèce de mouvement sinusoïdal lent et de grande amplitude. La feuille de mica se sépare en deux parties dont le plus mince voit son épaisseur décroître par bonds. Chaque bond représente un nombre entier de fois la hauteur de la maille élémentaire. Il arrive souvent, quand on opère assez doucement, que l'on observe, sur les bords des feuilles ainsi obtenues, des régions assez étendues d'une épaisseur de l'ordre du micron. En général, la surface est plane, lisse et régulière.

[1] Juste le temps que la combustion s'amorce.

[2] Mme Devaux-Morin, du Laboratoire de Recherches physiques de la Sorbonne, a eu l'obligeance de m'en donner plusieurs échantillons déjà clivés à une épaisseur de quelques microns.

Pour réduire encore l'épaisseur, on pince la feuille de mica avec des brucelles effilées en deux points rapprochés, séparés par une ligne de clivage et on fait le geste de déchirer la feuille (figure ci-contre). On arrive à obtenir ainsi, de proche en proche, des feuilles très minces et uniformes sur une petite surface.

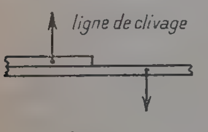


Fig. 19.

Il est absolument indispensable, pour avoir des diagrammes de Kikuchi, que l'échantillon irradié soit plan et régulier (d'épaisseur constante). On s'en assure en regardant l'image qu'il donne, sous des angles divers, d'une ligne bien droite, constituée par exemple par le bord d'une règle fortement éclairée. Le mode de fixation de la lame de mica à son support joue un rôle essentiel en l'occurrence. Pour éviter qu'elle se froisse, nous la posons simplement sur le porte-objet et appliquons, par-dessus un de ses coins, une bande de papier collant, adhérant aussi au porte-objet.

La condition de planéité et régularité est moins importante quand il s'agit de diagrammes de points.

La détermination de l'épaisseur des échantillons irradiés pose un autre problème. En effet, il n'est pas question de mesurer, avec un palmer, une épaisseur inférieure a 5 μ. Il existe toutefois d'autres instruments mécaniques conçus pour être utilisés dans ce domaine. Par exemple, le microcator de la Société C. E. Johansson. Cet instrument permet, en principe, d'apprécier le 1/10 de micron. L'objet est placé entre une enclume fixe et un palpeur mobile. Le mouvement vertical de celui-ci entraîne la rotation d'un disque transparent marqué d'un trait fin qui se déplace devant les graduations d'un cadran. Deux difficultés, inhérentes aux procédés mécaniques, apparaissent immédiatement. D'abord, la pression de mesure, qui est ici de 50 g environ, et qui écrase l'objet à mesurer, réduisant ainsi son épaisseur (s'il ne le détruit pas complètement). D'autre part, l'épaisseur à évaluer, telle qu'on la mesure, n'est peut-être elle-même pas définie au 1/10 de micron, car la surface de palpage est parfois plus grande que la région d'épaisseur uniforme à mesurer et, de plus, les diverses surfaces qui doivent être en contact pendant la mesure sont souvent recouvertes de poussières plus grosses que le 1/10 de micron.

Les services du Capitaine Lebourhis du Laboratoire central de l'Armement ont tourné en partie ces difficultés, en modifiant le microcator. D'abord, la pression de mesure a été réduite à 15 g environ, grâce à un système à ressort qui contrecarre le poids du palpeur. De plus, les surfaces de palpage ont été théoriquement réduites à un point : l'enclume originale est remplacée par un demi-cylindre et le palpeur par une surface de révolution à grand rayon de courbure. Si les surfaces sont bien propres, les mesures sont reproductibles à 0,1 μ.

près. On estime l'écrasement à moins de 0,1 μ. On a pu ainsi mesurer des épaisseurs à partir de 0,7 μ.

Il n'est cependant pas douteux qu'une méthode optique est plus indiquée en pareil cas. La biréfringence de lames de mica aussi minces étant presque indécelable, nous avons utilisé un procédé interférométrique.

Le principe de la méthode est celui-ci : on observe, dans un spectroscope, la lumière réfléchie normalement par la région de la lame dont on veut connaître l'épaisseur. Si la source est blanche, la lumière est un blanc d'ordre supérieur (quand la lame est assez mince, on observe les teintes de Newton). On y voit des cannelures résultant de l'interférence entre les deux rayons réfléchis respectivement sur les faces arrière et avant du mica. Elles correspondent aux longueurs d'onde λ telles que :

$$2ne = k\lambda,$$

où e est l'épaisseur de la lame, n l'indice de réfraction correspondant à λ, et k un nombre entier quelconque. Soient deux cannelures successives, λ_1 et λ_2 ($\lambda_1 > \lambda_2$) ; on voit tout de suite que :

$$k = \frac{\lambda_2 n_1}{n_2\lambda_1 - n_1\lambda_2},$$

$$e = \frac{1}{2}\frac{\lambda_1\lambda_2}{n_2\lambda_1 - n_1\lambda_2}.$$

Ainsi l'épaisseur e d'une région donnée (qui peut avoir des dimensions très réduites) est déterminée par simple lecture de deux longueurs d'onde. Il existe des spectroscopes à déviation constante qui permettent de lire directement la longueur d'onde sur une échelle graduée, en spirale.

Les deux indices de réfraction relatifs à une vibration parallèle à la surface de clivage de la muscovite sont : 1,5977 et 1,5936 pour la raie D du sodium (Bruhat, *Optique*, p. 418). La dispersion des indices est inférieure à 2 p. 100 pour tout le spectre visible (*loc. cit.*, p. 127). Dans les formules ci-dessus, on peut donc faire $n_1 = n_2 = 1{,}60$ avec une erreur inférieure à 1 p. 100, si l'on considère des cannelures voisines du jaune. Il vient alors :

$$e = \frac{1}{3{,}2}\cdot\frac{\lambda_1\lambda_2}{\Delta\lambda}.$$

L'intensité spectrale de la lumière réfléchie par le mica varie comme $I_\lambda \sin^2(\pi\delta/\lambda)$, où δ est la différence de marche égale à $2ne$ et I_λ, l'intensité spectrale dans la lumière incidente. Il n'y a donc pas, à proprement parler, de raies d'extinction, mais plutôt des bandes sombres, qui sont d'autant plus larges que la lame est moins épaisse. C'est pourquoi il n'est pas toujours aisé de déterminer la longueur

d'onde pour laquelle $\delta = \lambda$. L'erreur semble voisine de 30 Å pour $e = 1\ \mu$.

Si l'on considère que l'erreur sur k peut être nulle (puisque celui-ci est un nombre entier petit quand la lame est mince), on trouve une erreur relative totale sur e :

$$\frac{\Delta e}{e} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} + \frac{\Delta n}{n} \leq \frac{30}{5\,000} + \frac{1}{100} < 2 \text{ p. } 100.$$

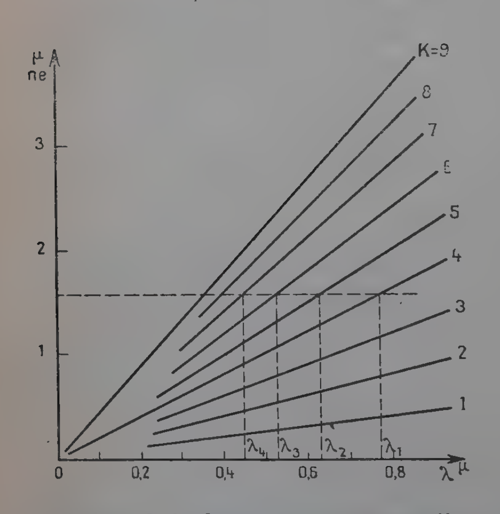


Fig. 20.
Abaque pour le calcul des épaisseurs.

L'abaque de la figure 20 peut être utile, en particulier pour déterminer d'un coup d'œil l'épaisseur e.

Cette figure montre que, pour $ne \leqslant 0{,}6\ \mu$ (c'est-à-dire $e \leqslant 0{,}36\ \mu$ pour le mica), il n'y a plus qu'une seule cannelure dans le spectre visible et la mesure n'est plus possible, en principe. Mais on voit immédiatement que si la longueur d'onde de cette cannelure est supérieure à 0,6 μ elle correspond à $k = 1$. L'indétermination subsiste dans le seul cas où cette longueur d'onde est inférieure à 0,6 μ. Toutefois, le choix entre $k = 1$ et $k = 2$ peut être fait si l'on étudie la largeur de la cannelure. En effet soient $\varepsilon = 1/8$ et $-\varepsilon = -1/8$, les excédents fractionnaires correspondant aux deux points à mi-hauteur de la courbe en $\sin^2(\pi\delta/\lambda)$. Si λ' et λ'' sont les longueurs d'onde correspondantes, il est clair que :

$$\lambda' - \lambda'' \# \frac{2\varepsilon\lambda_k}{k},$$

où λ_k est la longueur d'onde complètement éteinte. On tire de là :

$$k \# 0{,}25 \frac{\lambda_k}{\lambda' - \lambda''}.$$

Pour $ne < 0{,}2\ \mu$, la mesure est impossible.

Le schéma de principe du montage de mesure adopté est indiqué sur la figure 21. La lame de mica est fixée, avec de la bande adhésive, sur la platine qui recouvre en partie les lèvres de la fente, qui doivent être bien polies, et c'est l'un des rayons de la lumière diffusée par celles-ci, qui est analysé. Si l'on opérait en transmission, on serait ébloui par la lumière directe et les cannelures seraient à peine perceptibles.

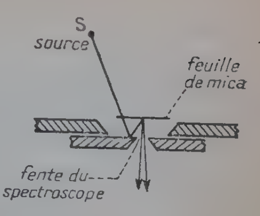


Fig. 21. — Mesure d'épaisseur au spectroscope.

CHAPITRE II

Diffraction électronique. Résultats.

1. Anneaux de Debye-Scherrer. — L'énergie la plus élevée qui ait été atteinte, à notre connaissance, dans des essais de diffraction électronique, est de 1 030 keV environ.

Pour obtenir ce résultat, Hugues (7), en 1935, a utilisé les rayons β d'une source radioactive. Par le moyen d'une lentille magnétique, il faisait converger ces rayons sur une plaque photographique. après avoir traversé une couche mince d'or amorphe, ayant la forme d'un cercle de 50 mm de diamètre. Malgré cela, il était obligé de poser pendant plusieurs jours pour obtenir des anneaux visibles.

Les accélérateurs de particules, mis au point depuis, permettent aujourd'hui de reprendre ces expériences dans des conditions plus favorables. Ainsi, avec notre accélérateur, malgré la diaphragmation nécessaire et grâce à la lentille de concentration, nous avons pu obtenir

Tableau II

Anneau	(111)	(200)	(220)	(311) (222)	(331) (420)	(531) (442) (600)
	au compas					
Diamètre (mm)	9	10,2	15,05	17,52	23,15	31,20
λ (U. X)	12,62	12,41 ?	12,72	12,58	12,77	12,70

des anneaux nets jusqu'à 1 100 keV environ, avec des temps de pose ne dépassant pas 10 minutes. De plus, le diamètre de la feuille d'or exposée n'est pas supérieur à 3 mm. La fabrication en est simplifiée

d'autant. Enfin, l'énergie d'accélération est réglable entre 50 et 1 000 kV ; il suffit, pour la fixer, de manipuler un rhéostat en lisant un milliampèremètre. Ajoutons que le courant magnétisant du monochromateur, étant fourni par une batterie d'accumulateurs, est, par conséquent, très stable.

On voit, sur la planche IV *a*, des anneaux de Debye obtenus avec de l'or à 600 keV. Le tableau II se rapporte à cette figure.

Les anneaux (422), (333) et d'autres plus grands n'y sont pas portés car ils n'apparaissent pas sur la courbe photométrique. Toutefois, on peut les distinguer sur le négatif. En excluant l'anneau (200) dont le diamètre est mal connu, on peut prendre, pour λ, la valeur 12,7 U. X. à 1 p. 100 près.

La photographie de la planche IV *b* reproduit des anneaux obtenus avec de l'oxyde de zinc, à 600 keV. Les diagrammes, donnés par des électrons de 1 MeV, ont été obtenus avec un diffractographe d'essai, moitié moins long que celui décrit au chapitre II. Les anneaux correspondants sont si petits et le contraste entre centre et bords si grand que nous n'avons pu en tirer des positifs valables.

Dans tous ces essais la bobine de concentration du diffractographe était réglée de manière à donner, sur le film, en l'absence d'objet diffractant, un spot aussi fin que possible (0,5 mm environ).

2. Diagrammes de points (bi- et tri-dimensionnels ou « types N et L »). — Ils ont été obtenus avec des lames minces de mica (muscovite). Là aussi, le faisceau incident, en l'absence d'objet diffractant, est concentré sur le film photographique. Les diagrammes les plus beaux (distribution uniforme de la densité de noircissement, points nombreux et nets) sont donnés, entre 500 et 1 000 keV, par des lames d'épaisseurs comprises entre 0,5 et 0,8 μ (les teintes de Newton correspondantes sont chaudes, dans le vert et le rouge).

A mesure que l'épaisseur augmente, le nombre de points visibles diminue, surtout à la périphérie du diagramme, tandis que les électrons diffusés assombrissent le film de plus en plus uniformément et complètement. Pour une épaisseur de 5 μ et une énergie de 1 MeV environ, on ne distingue plus que le spot central noyé dans un fond gris continu. Les photographies *c*, *d*, *e* (Pl. IV) sont des diagrammes de mica à 1 050, 900 et 600 keV, respectivement.

Le nombre total de points apparaissant sur ces diagrammes est du même ordre de grandeur que celui qu'on trouve en opérant aux énergies ordinaires (40 à 50 keV), de même que les nombres d'anneaux dans les diagrammes de Debye-Scherrer sont à peu près égaux dans les deux cas, si l'on donne à l'épaisseur de l'objet diffractant sa valeur optimum.

On peut distinguer sur ces diagrammes « tri-dimensionnels » des zones circulaires d'intensification des points. Ce sont les régions où les

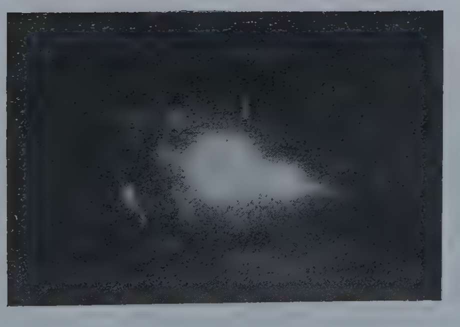
a

b

c

d

e



f

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

trois conditions de Laue relatives à trois axes principaux sont satisfaites à la fois (13). Quand le faisceau est pratiquement perpendiculaire à la lame de mica, ces zones sont circulaires et centrées sur la trace de celui-ci. S'il n'en est pas ainsi elles deviennent elliptiques, toujours concentriques, mais leur centre ne coïncide plus avec la trace du faisceau. Celle-ci se trouve alors nécessairement dans l'une d'elles. Nous avons vérifié ces faits sur de nombreux diagrammes.

La photographie *f* (Pl. V) a été obtenue à 1,1 MeV avec une feuille de 1 μ d'épaisseur. Elle a ceci de particulier que le diagramme est incomplet et que les seuls points visibles sont distribués sur des lignes droites parallèles. Cela peut être dû, soit à une déformation de la lame de mica qui aurait épousé la forme d'un cylindre dont les génératrices seraient parallèles aux lignes du cliché, soit encore à une aberration du faisceau incident, dont la section droite serait une ellipse au petit axe parallèle à ces lignes, au lieu d'être un cercle.

3. Diagrammes de Kikuchi (type P). — Le processus de formation des lignes de Kikuchi (réf. 13, p. 40) n'étant pas encore complètement éclairci, nous avons pensé qu'il serait utile de faire quelques expériences sur ce phénomène, à des énergies très supérieures à celles utilisées couramment en diffraction électronique. D'autre part, la théorie dynamique de la diffraction trouve un vaste champ d'application dans les diagrammes de Kikuchi. Nous avions donc là une nouvelle occasion de confronter la théorie et la pratique.

Les diagrammes de diffraction électronique du type P, de Kikuchi, se présentent sous la forme d'un grand nombre de paires de droites. Des deux droites qui constituent une paire, l'une est toujours plus foncée que l'autre, qui est plus proche de la trace du faisceau incident sur la pellicule. Quand ce faisceau est cylindrique, les lignes de Kikuchi ne peuvent être obtenues qu'avec des épaisseurs d'objet diffractant [1] supérieures à celles qu'il faut pour des diagrammes de points.

Voici l'explication qu'on en donne (Pinsker, p. 40). Quand l'épaisseur de l'objet est suffisante (0,1 μ pour 50 keV environ) un grand nombre de chocs inélastiques se produisent entre les atomes du cristal et les électrons incidents. Ceux-ci perdent de l'énergie (par rayonnement électro-magnétique, ionisation, etc.) et sont diffusés dans toutes les directions. La plupart d'entre eux sont à l'origine du noircissement presque uniforme de l'émulsion. Toutefois, il en est qui sont déviés par le choc sans perdre une énergie appréciable (100 V environ). Ceux-là peuvent encore interférer (car ils sont cohérents) et donner un diagramme régulier qui se superpose au fond gris dû à la diffusion. Ainsi un fais-

[1] Celui-ci doit être un monocristal, observé par transmission ou réflexion. Dans ce travail, il s'agit du mica étudié par transmission.

ceau tel que BO, figure ci-contre, se réfléchira suivant la loi de Bragg sur les plans réticulaires P, et ira impressionner le film A'A'' en C, dont le lieu est la trace sur A'A'' du cône d'axe OD et de demi-angle $\frac{\pi}{2} - \theta$. Cette trace est assimilable à une droite (c'est en fait une hyperbole à très grand rayon de courbure). Le noircissement de la pellicule sera donc intensifié en C et diminué en C'. Mais un autre faisceau cohérent B'O colinéaire avec OC, peut produire l'effet inverse en ces deux points. Cependant, on suppose que le rayon B'O, plus incliné sur la direction initiale AA' que le rayon BO, est, par suite, moins intense. Au total il y aura une ligne plus foncée en C et en C', une ligne parallèle plus claire que le fond.

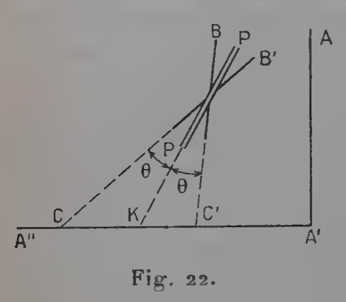


Fig. 22.

Si d est la distance des plans réticulaires P, la distance angulaire des deux droites formant une paire sera :

$$2\theta = \lambda/d.$$

Un phénomène analogue se produit avec les rayons X et a pris le nom de Kossel (10).

Expériences. — L'analyse qui précède conduit à penser que, toutes choses égales par ailleurs, il suffit d'accroître l'épaisseur de l'objet en même temps que l'énergie des électrons pour pouvoir encore observer des lignes de Kikuchi. C'est ce que nous avons voulu vérifier avec le diffractographe décrit au chapitre III.

Avec cet appareil, quand le diaphragme d_2 a une ouverture de 1 mm, le spot image a un diamètre de 2 mm. Le diamètre du cercle illuminé sur l'objet étant de 3 mm, le faisceau utile est presque cylindrique. Nous avons exposé des épaisseurs croissantes (jusqu'à 5 μ) à un rayonnement d'énergie voisine de 1 MeV, sans jamais obtenir de diagramme de Kikuchi. Le diagramme de points flous (à cause de la grande ouverture du faisceau) se perd progressivement dans le fond gris uniforme, les points sur la périphérie disparaissaient d'abord (cf. § IV.4.2).

Fig. 23.

Nous avons fait des expériences analogues avec un autre diffractographe (planche V) dépourvu de lentille de concentration. Le schéma de principe de cet instrument est donné figure 23.

Le collimateur, précédant la chambre où se déplace le porte-objet, est composé de deux diaphragmes de 1 mm d'ouverture. Sous l'effet de la densité de charge électronique et des chocs avec les molécules du ga

résiduel, le faisceau diverge pour donner, sur l'écran fluorescent, un spot circulaire de 5 mm de diamètre. La partie exposée de l'objet O est un cercle de diamètre de 3 mm.

Avec ce dispositif et pour des épaisseurs de mica de 0,8 à 1 μ (teintes de Newton très pâles), nous avons pu observer des lignes et des enveloppes de lignes de Kikuchi, et ceci à des énergies variant entre 0,8 et 1,1 MeV. Quand l'objet était disposé obliquement par rapport au faisceau incident, on observait des diagrammes analogues à ceux décrits par Kossel et Möllenstedt (9).

Quoique les diagrammes obtenus comme nous venons de l'indiquer n'étaient pas nets, probablement à cause de la trop grande densité de noircissement de fond, nous avons pensé que la cylindricité du faisceau incident était la cause de l'insuccès des premiers essais.

Nous sommes donc revenu au diffractographe à lentille de concentration (planche II), en opérant, cette fois, avec un faisceau très convergent : l'image du diaphragme d_2 se formait à une vingtaine de centimètres seulement de la lentille.

Avec des lames de mica propres, uniformes et planes, d'épaisseur variant entre 0,5 et 1,5 micron, on obtenait alors très aisément des lignes, des enveloppes de lignes et des bandes de Kikuchi (planche VI *a*). De plus, avec un même échantillon, nous avons pu observer un diagramme de points ou un diagramme de Kikuchi, selon que l'image du diaphragme d_2 se formait sur l'écran ou à 20 cm de la lentille.

Discussion. — Il semble donc que la présence dans le faisceau électronique de rayons de directions différentes, soit une condition nécessaire de la formation des diagrammes du type P. Au contraire, la diffusion inélastique ne joue pas un rôle important, du moins aux énergies élevées que l'on considère ici. Mais, comme on l'a vu au § IV.3.1, il y a quand même une condition d'épaisseur. Elle ne saurait s'expliquer dans la théorie géométrique élémentaire de la diffraction électronique. Par contre, la théorie dynamique l'introduit tout naturellement.

La théorie géométrique, ou cinématique, suppose (approximation de Born) que l'onde diffractée a une amplitude négligeable par rapport à l'onde incidente, qui n'est pas perturbée par elle.

Au contraire, la théorie dynamique (13, p. 167) tient compte de l'existence d'autres ondes d'amplitude non négligeable, qui prennent naissance dans l'objet et sont liées à l'onde incidente par des relations imposées par les conditions aux limites. Cette théorie admet que l'on peut décomposer le potentiel électrostatique dans le cristal, en une série triple de Fourier de termes d'amplitude $V_{(hkl)}$, les variables étant les trois dimensions de l'espace. Soient alors θ_0, un angle de Bragg relatif au plan (hkl) ; λ la longueur d'onde associée et $k = 2\pi/\lambda$; H, l'épaisseur de la lame de mica ; $\Delta\theta$, l'angle que fait un rayon incident

avec celui qui satisfait à la condition de Bragg ; enfin, I, une grandeur proportionnelle à l'intensité des faisceaux.

En négligeant les effets d'absorption dans le cristal la théorie dynamique montre que :

$$I_{hkl} = I_0 \frac{v_h^2}{k^4} \cdot \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} kH \sqrt{(\Delta\theta)^2 \sin^2 2\theta_0 + v_h^2/k^4}\right]}{(\Delta\theta)^2 \sin^2 2\theta_0 + v_h^2/k^4} \quad (22)$$

où :

$$v_h = \frac{8\pi^2 me}{h^2} V_{hkl}.$$

Outre le maximum principal correspondant à $\Delta\theta = 0$, il y a donc des maxima secondaires d'intensité, séparés par des minima définis par l'équation :

$$\frac{1}{2} kH \sqrt{(\Delta\theta_m)^2 \sin^2 2v^{2h}_{\ 4} + \theta_0/k^4} = m\pi$$

où m est un entier supérieur à $v_h H/2k\pi$.

Si l'on considère que $\sin 2\theta_0 \# 2\theta_0 \# n\lambda/d_h$ où d_h est la distance des plans réticulaires (hkl), on voit tout de suite que :

$$\Delta\theta_m = \pm \frac{d_h}{n} \sqrt{\frac{m^2}{H^2} - \left(\frac{v_h \lambda}{4\pi^2}\right)^2}. \quad (23)$$

La largeur du maximum principal du premier ordre d'interférence est donc $2d_h \sqrt{\frac{m^2}{H^2} - \left(\frac{v_h \lambda}{4\pi^2}\right)^2}$, m étant le premier entier qui rend positive la quantité sous le radical. On en déduit une première relation :

$$\frac{H}{m} < \frac{4\pi^2}{v_h \lambda}.$$

Or la distance angulaire de deux maxima principaux vus de l'objet diffractant est $\lambda/2d_h$. Pour que les maxima principaux n'empiètent pas les uns sur les autres, il faut encore satisfaire à la condition :

$$\Delta\theta_m < \lambda/4d_h.$$

Finalement on obtient les inégalités :

$$\frac{v_h}{4\pi^2} < \frac{m}{H\lambda} < \sqrt{\left(\frac{v_h}{4\pi^2}\right)^2 + \frac{1}{16d_h^4}}. \quad (24)$$

D'autre part l'intensité des maxima principaux est donnée par l'équation (22) où l'on fait $\Delta\theta = 0$:

$$I_{hkl} = I_0 \sin^2 \frac{v_h H}{2k}.$$



MASSON ET Cie, ÉDITEURS



a



b

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

Elle est nulle pour $H = p \frac{4\pi^2}{v_h \lambda}$ avec p, nombre entier.

La figure 24, où $H_0 = 4\pi^2/v_h\lambda$, indique immédiatement les valeurs favorables de H.

Considérons par exemple une série de lignes telles que celles de la planche 6 *b* qui sont apparues avec une grande netteté. Pour ce diagramme on avait $\lambda = 9{,}5$ U. X. et $H = 1{,}4\ \mu$. La valeur de d_h, calculée d'après la distance entre les lignes claire et sombre du premier ordre,

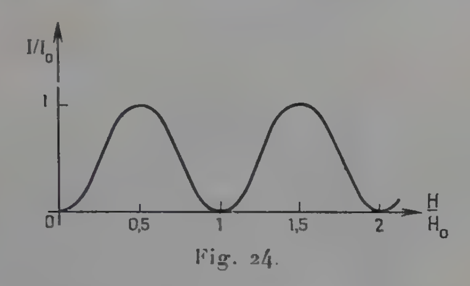


Fig. 24.

est de 2,45 Å. Cette valeur approximative permet de penser qu'il s'agit là du plan (131) pour lequel $d = 2{,}59$ Å et $v = 0{,}44$ Å^{-2}. La relation (24) s'écrit alors :

$$2\,700 < \frac{H}{m} < 9\,600.$$

La valeur 1,4 μ de H, avec $m = 2$, satisfait bien à ces inégalités, de même qu'à la condition imposée par la figure 24 ($H_0 = 9\,600$ Å). L'équation (23) montre en effet que la largeur du maximum principal est seulement de 0,2 mm. Il est évident qu'on ne peut, dans ces conditions, distinguer des maxima secondaires et c'est ce que confirme l'observation du cliché.

D'une manière générale, la condition (24) fait ressortir clairement que H doit varier comme $1/\lambda$ si l'on veut obtenir des diagrammes semblables avec des longueurs d'onde différentes. La comparaison de nos résultats avec ceux des expériencs antérieures de Kossel et Möllenstedt (9) ($H = 1\,000$ Å et $\lambda = 56$ U. X., environ) le confirme.

(Laboratoire d'Electronique et de Radioélectricité de la Faculté des Sciences de Paris)

BIBLIOGRAPHIE

1. Blewett et al. — *Rev. Sci. Instr.*, U. S. A., 1955, **26**, 111.
2. Chu. — *Techn. Rep. Stanford Univ.*, 1951, nº 140.
3. Chu et Hansen — *J. Appl. Phys.*, U. S. A., 1947, **18**, 996.
4. Grosjean et Vanhuyse. — *Nuovo Cimento*, Ital., 1954, **12**, 639.
5. Guenard, Doehler et Warnecke. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1952, **234**, 32.
6. Hereward. — Rapport Cern, juin 1954.
7. Hugues. — *Philos. Mag.*, 1935, **19**, 129.
8. Kompfner et Williams. — *Proc. Inst. Radio Engrs*, U. S. A., 1953, **41**, 1602.
   Heffner. — *Proc. Inst. Radio Engrs*, U. S. A., 1954, **42**, 930.
   J. Bernier. — *Ann. Radio Fr.*, 1947, **2**, 90.
9. Kossel et Möllenstedt. — *Ann. Phys. Lpz.*, 1939, **36**, 113.
10. M. von Laue. — *Ann. Phys. Lpz.*, 1935, 23, 705.
11. Montgomery. — *Technique of Microwave measurements*, 1947, 572, McGraw-Hill, N. Y.
    Moreno. — *Microwave design data*, 189.
12. Pierce. — *Proc. Inst. Radio Engrs*, U. S. A., 1947, **35**, 111.
13. Z. G. Pinsker. — *Electron diffraction* (Butterworth's Scient. Publications, London), 1953, 22.
14. Ragan. — *Microwave transmission circuits*, 1948, 191, McGraw-Hill, N. Y.
15. S. Ramo et J. Whinnery. — *Fields and waves in modern radio*, 1944, 29, New York, Wiley et Sons.
16. A. Sarazin. — *Ann. Radio Fr.*, 1953, **8**, 253.
17. J. C. Slater. — *Rev. Mod. Phys.*, U. S. A., 1948, **20**, 473.
18. Southworth. — *Principles and applications of Waveguide transmission* (Van Nostrand), 1950, 253
19. G. P. Thomson et W. Cochrane. — *Theory and practice of electron diffraction* (MacMillan), London, 1939, 43.
20. J. Vastel. — *Ann. Radio Fr.*, 1952, **7**, 26.
21. Walkinshaw. — *Proc. Phys. Soc.* Sect. B., G.-B., 1948, **61**, 246.
22. Warnecke. — *Onde électr. Fr.*, 1954, **34**, 338.

DIFFUSION D'IONS RADIOACTIFS DANS DES CRISTAUX. APPLICATIONS [1]

Par Marius CHEMLA

SOMMAIRE

Dans cet exposé nous développerons tout d'abord une mise au point des travaux antérieurs traitant de la diffusion. Cette première partie est divisée en quatre chapitres :

Lois fondamentales.
Etude expérimentale de la diffusion dans les solides.
Mécanismes de diffusion.
Calcul théorique du coefficient de diffusion.

Dans la seconde partie sont exposés les résultats expérimentaux propres à ce travail :

Diffusion de ^{32}P et ^{35}S dans des cristaux de ClNa.
Migration de ^{35}S dans ClNa soumis à un champ électrique.
Diffusion de différents ions dans le chlorure de sodium.
Applications.

I. — Nouvelle méthode de séparation des radioéléments artificiels sans entraîneur. Cas de ^{35}S.

II. — Enrichissement isotopique par migration dans un solide soumis à un champ électrique.

Résumé et conclusion.
Bibliographie.

INTRODUCTION

Les phénomènes de diffusion ont donné lieu à de nombreuses recherches (48), d'une part, à cause de leurs applications industrielles (traitements thermiques en métallurgie, séparations d'isotopes, etc.) et,

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences, soutenue le 15 mai 1954.

d'autre part, en raison de leur intérêt théorique, né de la théorie cinétique des gaz qui permet le calcul des données atomiques.

Dans l'état solide, les expériences de diffusion ont conduit à des renseignements précieux sur la structure des cristaux.

Cependant, aucun schéma acceptable du processus élémentaire de diffusion dans les solides n'ayant été décrit, le but de ce présent travail a été d'étudier systématiquement la diffusion de différents ions dans du chlorure de sodium monocristallin ; ces expériences sont maintenant possibles grâce à l'emploi de radioéléments artificiels qui peuvent être introduits dans les cristaux en quantité suffisamment faible pour ne pas perturber le réseau.

Parallèlement, des expériences de migration dans un champ électrique ont été effectuées pour contrôler la validité d'une formule d'Einstein reliant la mobilité au coefficient de diffusion ; cette relation ne s'est trouvée vérifiée que pour des ions monovalents.

Enfin, des applications susceptibles d'être utilisées en chimie nucléaire ont été trouvées : un procédé très simple de séparation de radioéléments artificiels sans entraîneur a été mis au point, et la séparation d'isotopes par diffusion accélérée par un champ électrique a été abordée.

CHAPITRE PREMIER

Lois fondamentales.

Nous rappellerons, dans ce premier chapitre, quelques-unes des formules fréquemment utilisées au cours de l'exposé.

Diffusion. — Dans un milieu de composition non uniforme, des déplacements d'atomes prennent naissance tendant à homogénéiser la concentration : la quantité q de matière qui traverse l'unité de surface par unité de temps est, d'après la première loi de Fick, proportionnelle au gradient de concentration $\partial C/\partial x$:

$$(1) \qquad q\,dt = -\mathrm{D}\frac{\partial}{\partial x}\,dt.$$

La constante de proportionnalité D est appelée coefficient de diffusion.

Dans le cas où la propagation a lieu dans un espace monodimensionnel et en supposant D indépendant de la concentration, l'expression (1) peut être transformée en équation aux dérivées partielles (2e loi de Fick) :

$$(2) \qquad \frac{\partial C}{\partial t} = \mathrm{D}\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}.$$

Les solutions de cette équation pour un grand nombre d'exemples particuliers sont rassemblées dans le livre de Barrer (1) : *Diffusion in and through solids.*

Autodiffusion. — Le concept d'autodiffusion a été introduit en 1872 par Maxwell, dont la théorie permettait de calculer le coefficient de diffusion d'un gaz dans lui-même, phénomène qui ne pouvait pas être observé expérimentalement. En 1920, Hevesy, utilisant la radioactivité naturelle du ThB, réalise les premières expériences d'autodiffusion dans le plomb métallique (37), puis dans de nombreux sels de plomb (38).

Formule d'Einstein. — Le coefficient de diffusion peut être considéré comme un aspect particulier de la mobilité vraie B définie comme égale à la vitesse que prend une particule sous l'action d'une force unité. L'existence d'un gradient de concentration donne naissance à une force F, exercée sur chaque ion et égale au gradient de potentiel chimique (7), soit :

(3) $$F = \frac{\partial}{\partial x}(kT \operatorname{Log} C) = -\frac{kT}{e}\frac{\partial C}{\partial x}.$$

Le flux de matière traversant l'unité de surface par unité de temps s'écrit alors :

(4) $$q\,dt = -\,kTB\frac{\partial C}{\partial x}\,dt.$$

L'identification de cette dernière équation avec (1) conduit à la formule de Nernst :

(5) $$D = kTB.$$

Dans le cas de particules chargées, les électrochimistes ont l'habitude d'appeler mobilité v, la vitesse acquise par les ions dans un champ électrique unitaire ; dans ce cas, l'ion est soumis à la force Ze où Z est la valence et e la charge de l'électron, et, par suite :

(6) $$v = ZeB,$$

ce résultat conduit donc très facilement à une formule donnée par Einstein (28) en 1905 :

(7) $$\frac{v}{D} = \frac{Ze}{kT}.$$

Cependant, la diffusion ionique, par exemple dans les cristaux mixtes, est compliquée par le transport de charge associé à tout transfert d'ion ; ainsi Wagner (87), supposant que dans chaque élément de volume, le bilan électrique est nul, a montré que la mobilité d'un constituant est fonction de celle des autres ; toutefois, la formule d'Einstein reste valable dans l'autodiffusion d'un sel pur, et dans la diffusion d'ions étrangers en solution très diluée.

Conductibilité ionique. — La formule (7) permet de relier la constante d'autodiffusion à la conductibilité électrique K d'un cristal ; en effet, dans le cas où celle-ci est due au déplacement d'un seul type d'ions (par ex. Na^+ ou Ag^+ dans NaCl ou AgCl, etc.) K s'écrit :

$$K = NZev = \frac{NZ^2e^2}{kT} D \qquad (8)$$

où N est le nombre d'ions par centimètre cube.

Dans le cas plus général où plusieurs types de particules (électrons et ions) participent à la conduction, la formule (8) subsiste à condition de multiplier K par le nombre de transport de la particule considérée.

CHAPITRE II

Etude expérimentale de la diffusion dans les solides.

Diffusion dans les métaux. — Les premières expériences ont été effectuées pour des besoins industriels : Diffusion du carbone et de l'azote dans le fer (cémentation et nitruration) ; protection des métaux par placage (chromisation) ; transformation ordre-désordre et durcissement structural des alliages légers ; interdiffusion de différents métaux en poudre (24) pour la formation d'alliages spéciaux ; séparation partielle de l'hydrogène du deutérium (30) (52) par diffusion à travers le palladium ou le platine.

Des expériences systématiques réalisées à ce jour, citons d'abord les travaux de von Hevesy et Seith qui, après avoir étudié l'autodiffusion du Pb au moyen de ThB, ont déterminé le coefficient de diffusion dans le plomb d'une série de métaux étrangers (Tl, Sn, Au, Ag, Bi, Hg, Cd). Hevesy remarque alors (36) qu'à une même température, D croît quand on s'éloigne du plomb dans la classification périodique des éléments, la vitesse minimum étant celle de l'autodiffusion. Ce résultat est général et se retrouvera (74) dans tous les systèmes étudiés.

D'autres séries de mesures ont été effectuées dans le tungstène par Mehl (63), dans l'argent par Seith (75) et dans le cuivre par Rhines et Mehl (71). Récemment, Nachtrieb (68) etc. ont étudié l'influence de la pression extérieure sur l'autodiffusion du sodium métallique. Dans une mise au point parue en 1950, Laurent (58), publie un grand nombre de résultats numériques extraits de différents auteurs.

La plupart de ces mesures sont reproductibles en raison de la cohésion particulière des métaux ; mais il est difficile de les interpréter théoriquement car elles ont été effectuées sur des échantillons polycristallins : donc, d'une part, elles sont perturbées par la diffusion inter-

granulaire, très importante par exemple dans le cas du tungstène, et, d'autre part, en raison de l'anisotropie d'un grand nombre de métaux, elles ne représentent qu'une moyenne des différentes valeurs de D suivant l'orientation cristalline ; ce dernier facteur a une importance capitale (73), par exemple dans le cas du bismuth, où le coefficient d'autodiffusion parallèlement à l'axe *c* est 10^6 fois plus faible que dans une direction perpendiculaire.

Enfin, des expériences récentes utilisant des monocristaux métalliques réalisées par Fensham (31) sur l'étain, Hoffman (40) et Slifkin (80) sur l'argent, montrent la validité des remarques précédentes.

Diffusion dans les cristaux ioniques. — Plusieurs méthodes ont été utilisées dans le but de déterminer, par des moyens détournés, le coefficient d'autodiffusion dans les composés binaires ; les résultats obtenus sont en général approximatifs surtout parce que les expérimentateurs utilisent des poudres comprimées. Ces expériences présentent cependant l'intérêt d'analyser des phénomènes étroitement liés à la diffusion.

1) ***Conductibilité électrique.*** — Tubandt (85) et ses élèves déterminent les coefficients d'autodiffusion dans les halogénures et sulfures d'argent à partir des mesures de conductibilité et de nombres de transport des ions. Les différents compartiments, anodique, central et cathodique étant constitués par des pastilles superposées, la quantité de métal transféré est déterminée par pesée ; la formation de filaments d'argent métallique, pouvant provoquer des courts-circuits, est évitée en utilisant une cathode d'iodure d'argent. Mais les expériences sont compliquées par les conductibilités électroniques (88) parasites ; en outre, la formule d'Einstein n'était pas prouvée ; une étude de Coehn (22) sur la diffusion et la migration de l'hydrogène dans le palladium n'avait conduit à aucune conclusion précise ; il était donc intéressant de procéder à une vérification expérimentale.

2) ***Méthode des indicateurs.*** — Suggérée par les théories de la diffusion, cette méthode consiste à faire pénétrer dans le réseau des ions étrangers « indicateurs » ayant à peu près la même structure que l'élément étudié ; mais les résultats ainsi obtenus sont aberrants ; ainsi, les rayons ioniques de Ag^+, Cu^+ et Na^+ étant très voisins, Jost trouve pour l'autodiffusion de Ag^+ dans AgCl :

avec comme indicateur Cu^+ : $D_{238°\,C} = 2,1 . 10^{-2}$ cm²/jour⁻¹ ;
avec comme indicateur Na^+ : $D_{238°\,C} = 3,5 . 10^{-6}$ cm²/jour⁻¹.

La méthode est améliorée par Tubandt, Reinhold et Jost (86) qui font intervenir les nombres de transport de l'ion fondamental A et de l'indicateur ; la valeur expérimentale de D est alors multipliée par un

facteur correctif égal au rapport des mobilités respctives V_A et $V_{indic.}$:

$$D_A = D_{indic.} \frac{V_A}{V_{indic.}} .$$

3) ***Méthode des composés non stœchiométriques.*** — Ces sels (en général oxydes ou sulfures) ont une composition légèrement différente de celle qui correspondrait à une formule chimique simple : une mise au point sur cette question a été publiée récemment par M. Bénard (3). Reinhold (70) et Möhring ont cherché à mesurer le coefficient d'autodiffusion de Cu^+ dans des sulfures, séléniures et tellurures de cuivre, en étudiant l'homogénéisation d'échantillons non stœchiométriques de compositions différentes ; mais les valeurs obtenues ne coïncident pas avec le coefficient d'autodiffusion en raison de l'existence d'un potentiel électrique de diffusion (91) dû précisément à la différence de concentration.

4) ***Oxydation des métaux.*** — Pilling et Bedworth (69) ont montré que l'oxydation de certains métaux à température élevée se poursuit par diffusion à travers la couche d'oxyde protectrice ; le phénomène a été étudié du point de vue thermodynamique par Wagner (91) qui relie la vitesse d'oxydation à la conductibilité électrique (90) de l'oxyde et à l'énergie de combinaison des éléments (39). Par la suite, d'autres expériences, notamment effectuées au moyen de monocristaux, ont été décrites par Bénard (4) qui a publié, en outre, récemment, une analyse (2) détaillée de l'oxydation à température élevée. Si y est l'épaisseur de la couche d'oxyde, la vitesse de croissance est donnée par :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k}{y} .$$

Le mécanisme élémentaire a été étudié par Mott (66) qui relie la constante k au coefficient d'autodiffusion D et aux concentrations n_1 et n_2 des atomes métalliques en excès aux limites de la couche :

$$k = 2D(n_1 - n_2).$$

Moore et Selikson (64) en déduisent que $k = 4D$, formule qu'ils vérifient en mesurant, d'une part, la vitesse d'oxydation du cuivre et, d'autre part, le coefficient d'autodiffusion à l'aide de radiocuivre ^{64}Cu dans Cu_2O translucide obtenu par oxydation lente du cuivre à 1 000° C.

Travaux récents. — L'utilisation des radioéléments artificiels est le seul procédé qui permette d'atteindre directement le coefficient d'autodiffusion et de mesurer la vitesse de pénétration d'ions étrangers de concentration suffisamment faible pour ne pas perturber le réseau ; les différentes techniques utilisées sont exposées en détail dans une récente mise au point de Hutter (44). Quelques mesures encore imparfaites

ont été effectuées sur des poudres frittées (67) de NaCl, AgCl, AgBr. Haïssinsky (35) étudie la pénétration après échange isotopique, de Ag^+ et S^{--} radioactif dans les grains d'un précipité de Ag_2S. Enfin, la fabrication de monocristaux synthétiques de différents sels étant actuellement devenue courante, Mapother (61), puis Witt (94) ont étudié respectivement l'autodiffusion de $^{24}Na^+$ dans NaCl et de $^{42}K^+$ dans KCl.

Pour conclure, des expériences valables doivent utiliser des radioéléments d'activité spécifique aussi élevée que possible, le milieu diffusant étant obligatoirement monocristallin.

CHAPITRE III

Mécanismes de diffusion.

Rappel de la théorie classique des réseaux ioniques (76). — Le chlorure de sodium est constitué par deux réseaux imbriqués d'ions Cl^- et Na^+ arrangés en cubes à faces centrées ; chaque ion est donc entouré de six voisins de signe contraire, la cohésion étant assurée par l'attraction électrostatique ; sur un plan 100 les Cl^- et Na^+ sont alternés :

Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+
Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-
Cl^-	Na^+	Cl	Na^+

Le réseau est en équilibre sous l'influence de différentes forces dont chacune contribue à l'énergie potentielle ; ces diverses contributions interviennent dans le calcul de l'énergie mise en jeu au cours de tout déplacement d'ion.

1) ***Energie électrostatique*** E_e. — Elle est la somme des termes d'attraction et de répulsion électrique d'un ion par tous les autres ions du réseau ; chaque terme étant égal e_ie_j/r_{ij} la somme est égale à :

$$E_e = \frac{1}{2}\sum_{ij}\frac{e_ie_j}{r_{ij}}.$$

La série a été calculée par Magdelung (62) qui trouve pour une mole de sel :

$$E_e = -\alpha . N . \frac{e^2}{a}$$

où N est le nombre d'Avogadro,

α la constante de Magdelung, égale à 1,74 pour les réseaux du type NaCl,

a le paramètre du réseau.

2) ***Terme de répulsion*** E_r. — C'est la force qui intervient lorsque les ions entrent en contact ; Born a d'abord proposé une interaction en $1/r^n$; n étant déterminé à partir de mesures de compressibilité (pour NaCl, $n = 9$) :

$$E_r = \frac{N . b}{r^n} .$$

Chaque ion est en équilibre sous l'influence des forces d'attraction électrostatique, et de répulsion, donc :

$$b = \frac{\alpha . N . ae^2}{n} a^{n-1}.$$

Born et Mayer (8) préfèrent utiliser une interaction en exp $(-r/\rho)$:

$$E_r = A \exp(-r/\rho)$$

où ρ est le rayon ionique donné par Goldschmidt (34).

3) ***Terme de Van der Waals.*** — Du fait de l'existence de gaz rares à l'état solide et liquide, on doit admettre l'existence de forces d'attractions autres que les interactions électrostatiques. Cette attraction très faible, due à une synchronisation du mouvement des électrons, varie comme $1/r^6$.

4) ***Energie au zéro absolu.*** — Les N atomes du réseau peuvent être considérés comme une assemblée de N oscillateurs retenant chacun au zéro absolu une énergie de $h\nu/2$; en utilisant la distribution de fréquence de Debye, l'énergie totale pour une mole d'un cristal diatomique est égale à :

$$E_{h\nu} = \frac{9}{4} N h \nu_m$$

où ν_m, fréquence maximum de Debye, est déterminée par la limite d'absorption infra-rouge.

D'après Mayer, l'énergie totale du cristal est la somme de tous les termes précédents. Quelques exemples sont donnés sur le tableau I :

Tableau I

	Electro-statique	Répul-sion	Van der Waals	Zéro absolu	Totale	Expérimentale kcal/mole
NaCl	204,3	— 23,5	5,2	— 1,7	184,4	182,8
NaBr	192,9	— 20,6	5,5	— 1,4	176,5	173,3
KCl	183,2	— 21,5	7,1	— 1,4	167,5	164,4
KBr	174,5	— 18,6	6,1	— 1,2	161,7	156,2

comme on le voit, l'énergie électrostatique seule est déjà très proche du résultat expérimental ; les autres termes améliorent l'approximation.

Imperfections du réseau. — Ce sont les phénomènes de diffusion qui ont suggéré l'existence d'imperfections dans le réseau. En effet, le mécanisme le plus simple de déplacement d'un ion dans un solide est l'échange direct : deux atomes voisins échangent leur position sous l'influence de l'agitation thermique.

Mais au cours de leur déplacement, ils sont gênés par les atomes voisins, et pour un tel processus l'énergie d'activation, calculée par Bernal (5), est beaucoup plus élevée que les valeurs trouvées expérimentalement.

Défauts de Frenkel. — Frenkel (33) le premier, a introduit, pour le réseau, le concept de désordre provoqué par l'énergie thermique ; il admet qu'un ion peut quitter sa place normale (créant ainsi une lacune) pour aller occuper une position interstitielle ; la diffusion peut alors avoir lieu, soit par la migration de l'atome interstitiel, soit par sauts successifs des atomes normaux vers les lacunes.

La caractéristique essentielle de la théorie de Frenkel est que ces imperfections sont produites par un mécanisme thermodynamiquement réversible ; donc, si N est le nombre de nœuds du réseau par unité de volume et si W_f est l'énergie nécessaire pour transporter un atome dans une position interstitielle, la théorie montre que le nombre n de lacunes est égal à :

$$n = N \exp(-W_f/2kT).$$

Défauts de Schottky. — Le désordre de Frenkel comporte un nombre égal de lacunes et d'ions interstitiels, ces derniers rendent, dans certains cas, ce mécanisme improbable en raison des forces de répulsion importantes qui s'exercent sur eux. Aussi Schottky (72) a montré que les concentrations de ces deux types de défauts devaient être indépendantes. Par exemple, des ions peuvent aller former de nouvelles mailles à la surface du cristal, laissant derrière eux des positions inoccupées.

Si W_s est l'énergie nécessaire pour la formation d'un tel défaut, le nombre n de lacunes devient alors :

$$n = N \exp(-W_s/kT).$$

Donc, *d'après Schottky*, les deux types de défauts — lacunes ou ions interstitiels — sont possibles, mais en général il y aura compétition (89) entre eux, et la prédominance appartiendra à celui dont l'énergie d'activation est la plus faible.

Calcul des énergies d'activation. — L'énergie nécessaire à la formation d'un défaut s'obtient en faisant la somme des différentes contributions (électrostatique, de répulsion et de Van der Waals) au potentiel que doit surmonter un ion pour quitter sa position normale. Mais Jost (49) a montré qu'il est nécessaire de faire intervenir, en outre, une énergie de polarisation due à la non-uniformité du champ électrique autour des positions perturbées ; ce terme nouveau est donc nul pour un ion normal ; mais pour une lacune ou un ion interstitiel, il a été calculé en supposant que le cristal constitue un milieu uniforme de constante diélectrique ε :

$$E_{pol} = N \frac{e^2}{2a}(1 - 1/\varepsilon).$$

Dans l'élaboration de sa théorie, Schottky (72), par un calcul approximatif utilisant les expressions du tableau II, avait montré que le processus par lacunes dans le cas de NaCl était plus probable que celui des ions interstitiels.

TABLEAU II

Energie	Ion normal	Ion interstitiel	Lacune
Electrostatique . .	$-1{,}74\, e^2/a$	0	$-1{,}74\, e^2/a$
Polarisation . . .	0	$-(1 - 1/\varepsilon)\, e^2/r$	$+(1 - 1/\varepsilon)\, e^2/r$
Répulsion . . .	$+1/n\ 1{,}74\, e^2/a$	$+1/n\,(2/\sqrt{3})^n\ 1{,}74\, e^2/a$	0

Dans une étude plus approfondie, Jost (50) montre l'importance de la polarisation et des termes de Van der Waals qui diminuent considérablement l'énergie d'activation, et peuvent favoriser le mécanisme interstitiel dans le cas d'ions tels que Ag^+, Cu^+, Tl^+ dont la polarisabilité (51) est particulièrement élevée.

Enfin, Mott et Littleton (65), tenant compte à la fois de la polarisation et de la déformation du réseau autour des imperfections, trouvent dans le cas de NaCl, une énergie d'activation pour la formation d'une paire de lacunes, égale à 1,90 eV, et, pour la création d'un ion positif interstitiel 2,9 eV.

Des calculs analogues ont été effectués par Huntington et Seitz (43),

dans le cas de l'autodiffusion du cuivre ; ils trouvent pour l'énergie d'activation suivant les trois mécanismes de diffusion précédents :

	Energie d'activation calculée
Echange direct	8,0 eV
Diffusion par interstices.	9,5 eV
Diffusion par lacunes	1,0 eV

En résumé, dans la plupart des cristaux, la diffusion aura lieu par lacunes ; cependant le mécanisme par ions interstitiels peut prendre de l'importance dans le cas des sels de Ag^{+}, Cu^{+}, Tl^{+} dont la structure électronique est particulière.

Support expérimental de la théorie des lacunes. — La présence de lacunes dans le réseau doit provoquer une diminution de densité, qui a été évaluée par Seitz (77), et donner lieu par conséquent à des erreurs dans la mesure du nombre d'Avogadro par la méthode aux rayons X ; dans ce procédé, en effet, la masse atomique élémentaire est déterminée à partir du paramètre du réseau et de la masse spécifique du cristal. Mais aucune anomalie n'a été observée dans les déterminations faites par Birge (6) qui conclut que la concentration des lacunes est inférieure à 10^{-4}, la précision des mesures étant de cet ordre.

Par contre, Stern (82) a pu observer une variation de densité lorsque les cristaux sont irradiés aux rayons X jusqu'à ce que la concentration en centres F atteigne 2.10^{18} par centimètre cube ; dans ce cas, Drukarev (26) a montré que l'irradiation peut donner artificiellement naissance à des lacunes, à condition que les rayons X soient suffisamment durs.

Des lacunes peuvent encore être créées artificiellement dans un réseau en y incorporant, comme l'a montré Smekal (81), des impuretés dont la valence est différente de celle des ions constitutifs du cristal ; ainsi, par dissolution de $SrCl^2$ dans ClNa, l'impureté apporte deux anions pour un seul cation, il est donc nécessaire que des lacunes cationiques se forment en nombre égal à celui des ions Sr^{++}. De telles expériences ont été effectuées par Wagner (92) puis par Maurer (29), l'apparition des lacunes étant suivie par l'augmentation de la conductibilité électrique ; ce dernier critère paraît peu convaincant puisque Tamman et Veszi (84) observent aussi une élévation de conductivité par addition d'impuretés monovalentes.

Enfin, récemment Hund (42) a étudié les cristaux mixtes ZrO_2, Y_2O_3 où les deux cations ont des valences différentes ; l'examen aux rayons X a montré que le réseau est celui de ZrO_2, c'est-à-dire qu'il comporte une position de Zr^{++++} pour deux positions de O^{--} ; la syncristallisation de Y_2O_3 peut alors s'expliquer soit par l'existence d'ions Y^{+++}

interstitiels, soit par la formation de lacunes de O^{--} ; les mesures de densité en fonction de la composition confirment cette dernière structure.

CHAPITRE IV

Calcul théorique du coefficient de diffusion.

L'étude expérimentale a montré que le coefficient de diffusion varie en fonction de la température absolue suivant la loi :

$$D = A \exp(- E/RT)$$

où A et E sont deux constantes.

Une expression analogue se retrouve dans la théorie de Frenkel (33) le nombre d'ions interstitiels étant égal à $N \exp(- E_0/2kT)$ ceux-ci ne peuvent se déplacer que s'ils possèdent une énergie supérieure à E_1 barrière de potentiel qu'ils doivent surmonter pour atteindre une position voisine ; le nombre d'ions susceptibles de se déplacer à un instant donné est donc égal à $N \exp(- E_0 + 2E_1/2kT)$. Si v est leur vitesse moyenne au cours du déplacement et a le paramètre du réseau, le coefficient de diffusion est alors :

$$D = \frac{av}{2} \exp\left(- \frac{F_0 + 2E_1}{2kT}\right).$$

La conductibilité ionique K est ensuite calculée au moyen de la formule d'Einstein, soit :

$$K = N(Ze)^2 \frac{av}{2kT} \exp\left(- \frac{E_0 + 2E_1}{2kT}\right).$$

Des formules identiques ont été déduites par Schottky pour le mécanisme de diffusion par lacunes ; mais toutes ces expressions diffèrent des résultats expérimentaux d'un facteur pouvant atteindre plusieurs puissances de 10.

Braunbek (9) a calculé la conductibilité électrique d'un solide ionique du modèle de ClNa, à partir de la probabilité pour qu'un ion Na^+ saute d'une position à une autre :

$$K = \frac{2e^2N}{3\mathcal{C}8.3E} \exp\left(- \frac{E}{kT}\right)$$

où $\mathcal{C}$, période d'oscillation des ions, est voisin de $2,1 \cdot 10^{-13}$ sec. Cette formule ne contient pas la fraction n/N des lacunes du réseau, c'est-à-dire la probabilité pour que la position voisine soit libre ; elle est pourtant en accord avec les mesures de conductibilité de NaCl.

Une expression semi-empirique a été proposée par Dushman et Langmuir (27) qui rapprochent le coefficient de diffusion à la constante de vitesse K d'une réaction chimique :

$$K = \nu \exp(-h\nu/kT)$$

et :

$$D = \frac{Q}{Nh} a^2 \exp(-Q/RT).$$

En général, cette formule est en accord assez bon avec les résultats obtenus pour la diffusion dans les métaux, mais ne s'applique pas au cas des cristaux ioniques.

L'emploi de la mécanique statistique a conduit Seitz (76) à l'expression :

$$D = \frac{a^2}{\alpha h^3} \cdot \frac{(kT)^3}{\nu^2} \exp\left(-\frac{E_0 + 2E_1}{kT}\right)$$

où α dépend de la symétrie du réseau, et ν est la fréquence de vibration de l'ion autour de sa position d'équilibre.

Enfin, tout récemment, Zener (79) montre que l'énergie d'activation est la somme d'une chaleur pure H et d'une contribution de l'entropie $-TS$. Le coefficient de diffusion s'écrit alors :

$$D = \nu a^2 \exp(S/k) \exp(-H/kT).$$

Il faut remarquer que cette expression peut être déduite de la formule de Frenkel si on admet, comme l'a suggéré Jost (50), que les énergies d'activation E_0 et E_1 varient avec la température. La théorie de Zener ajoute cependant que S est essentiellement positif et doit obéir à la relation approximative :

$$S \simeq \beta(H/Tf)$$

où Tf est la température absolue de fusion et β une constante voisine de 0,4 pour la plupart des métaux.

Ainsi, différentes expressions mathématiques ont été données pour le coefficient de diffusion sans qu'aucune semble encore être définitive.

Diffusion chimique. — Le terme chimique a été utilisé par Zener (79) pour désigner la diffusion d'éléments étrangers au réseau ; l'étude expérimentale a montré que ces derniers ont une mobilité toujours supérieure à celle des atomes constitutifs du métal solvant ; en outre, d'après les données de Stiegman, Shockley et Nix (83), l'énergie d'activation des ions étrangers étant généralement faible, Johnson (46) montre que ceux-ci exécutent un grand nombre d'allers et retours entre leur position et une lacune voisine avant qu'un autre atome puisse intervenir ; de plus, d'après Johnson, seuls les ions voisins du groupement peuvent participer au mouvement en sorte que l'ion étran-

ger diffuse constamment associé à une lacune ; ce mécanisme, dont l'étude a été reprise par Willie (93), doit être rapproché d'un calcul théorique de Dienes montrant que dans un cristal pur les lacunes sont associées par paires, ce qui leur confère une grande mobilité. Ces processus sont généralement admis (79) par les physiciens de l'état solide quoique aucune preuve expérimentale n'ait été apportée.

CHAPITRE V

Diffusion de ^{32}P et ^{35}S dans des cristaux de ClNa.

Ces expériences de diffusion ont pour origine l'étude de ^{32}P et ^{35}S produits par irradiation du chlorure de sodium en neutrons rapides suivant les deux réactions nucléaires exoénergétiques :

$$^{17}_{35}Cl\,(n, p)\,^{35}_{16}S \qquad Q = +\,0{,}52\ \text{MeV}$$
$$^{35}_{17}Cl\,(n, \alpha)\,^{32}_{15}P \qquad Q = +\,2{,}7\ \text{MeV}$$

Des déterminations de la valence de ces ions radioactifs nouvellement formés dans le réseau ont été tentées par Croatto et Maddock (23) et Koski (56) dans le cas du ^{35}S, par Süe et Caillat (10) pour le ^{32}P ; toutes ces expériences comportaient la dissolution du sel dans l'eau en présence d'entraîneurs à différents degrés d'oxydation et sont donc compliquées par l'action des ions H^+ et OH^- toujours présents.

Pour éviter les perturbations provoquées par l'eau, nous avons songé à mesurer, directement sur le cristal, la charge Z de ces ions par l'utilisation de la formule d'Einstein $v/D = Z.e/kT$. En outre, on pouvait penser que ces expériences permettraient de trouver une méthode de séparation de ces radioéléments sans entraîneur.

Mise en évidence du phénomène. — Au cours de nos expériences nous avons observé (12) un phénomène qui a permis de mesurer facilement le coefficient de diffusion de ^{35}S et ^{32}P dans le chlorure de sodium ; à température élevée, voisine de 600° C, ces deux ions migrent vers la surface du cristal.

Des lames monocristallines de ClNa (fourni par l'O. N. E. R. A.) de 1,2 × 1,2 × 0,25 cm ont été irradiées trois jours à la pile de Châtillon dans un cylindre en uranium, puis elles ont été abandonnées 15 jours jusqu'à ce que l'activité due au radiosodium ait complètement disparu. Ces cristaux sont chauffés à l'air dans un four électrique pendant environ 4 heures à 660° C. Puis, afin d'éviter les effets de bords, on élimine par clivage, sur la périphérie de la lame cristalline, des bandes de

1 mm de large; la partie centrale conservée est alors découpée parallèlement à ses faces principales à l'aide d'un microtome de biologiste; à chacun de ces passages, le rasoir détache une poudre très fine correspondant à une épaisseur de cristal égale à 4,5 microns; ces tranches ont été groupées par trente afin que le nombre de coupes soit raisonnable (une vingtaine); de tels échantillons pèsent alors environ 15 mg. La poudre ainsi obtenue est étalée en couche régulière au moyen d'acétone dans de petites cuvettes en aluminium embouti, et les activités sont mesurées à l'aide d'un compteur cloche à fenêtre

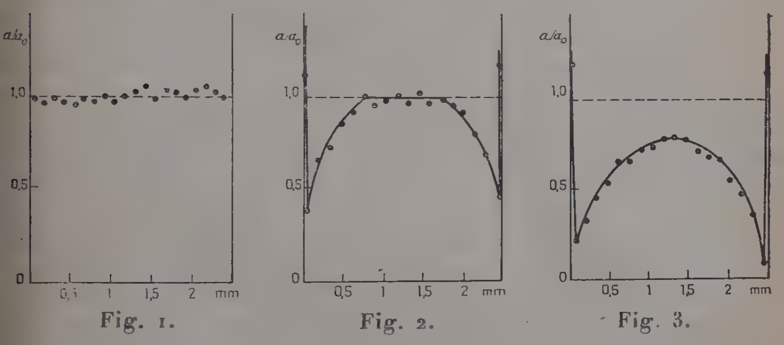


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — Distribution initiale ^{35}S.

Fig. 2. — Distribution ^{32}P après diffusion 4 heures à 660° C.

Fig. 3. — Distribution ^{35}S après diffusion 4 heures à 600° C.

mince (1,72 mg/cm²). La séparation des rayonnements du soufre et du phosphore est réalisée par un écran d'argent de 5/100 de millimètre d'épaisseur qui absorbe la totalité du rayonnement de ^{35}S et dont le coefficient de transmission pour les β du ^{32}P, déterminé dans les conditions de nos mesures, a été trouvé égal à 73,7 p. 100. Les activités mesurées sont en général de l'ordre de 500 à 1 000 c/min, pour le P et 5 000 c/min pour le S. Les courbes construites représentent en abscisse la profondeur x de la tranche, et en ordonnée le rapport de l'activité spécifique a de l'échantillon à l'activité spécifique a_0 du cristal non traité; dans le cristal irradié, l'activité spécifique est uniforme et $a/a_0 = 1$ quel que soit x (fig. 1.). Les courbes de répartition obtenues après chauffage (fig. 2 et 3) montrent que le S est plus mobile que le P.

La partie centrale de ces courbes est continue et correspond à un phénomène de diffusion; la brusque discontinuité qui apparaît aux deux extrémités indique une accumulation des radioéléments à la surface; cette dernière zone est extrêmement étroite et il suffit de gratter légèrement le cristal pour la faire disparaître complètement. Si le chauffage est maintenu plus longtemps, la migration se poursuit

et, l'activité superficielle étant entraînée par la sublimation très faib
du cristal, la concentration du ^{32}P et du ^{35}S dans le chlorure de sodiu
tend vers zéro : ainsi, à 750° C, au bout de 40 heures l'activité tota
du ^{32}P est réduite au dixième de sa valeur initiale.

La caractéristique essentielle de ce phénomène nouveau vient de
que l'activité d'abord répartie uniformément va se concentrer en surfac
alors que dans une expérience de diffusion classique c'est l'inverse q
est observé. Ce résultat peut s'expliquer si l'on admet, comme l'a fa
Libby (60), que le soufre étranger au réseau a une énergie de liaison
inférieure à celle du chlore E_{Cl} ; en surface ces deux grandeurs so
respectivement égales à $E_S/2$ et $E_{Cl}/2$ car les termes d'attraction et
répulsion n'interviennent que dans l'angle solide 2π alors qu'ils agisse
dans l'angle 4π à l'intérieur du réseau ; le transfert d'un ion S sur
surface étant associé à la pénétration dans le réseau d'un Cl superficie
l'énergie libérée par cet échange est positive ; elle est égale
$1/2\ (E_{Cl} - E_S)$ et compense la diminution d'entropie : R Log N_S/N_V
N_S et N_V sont respectivement les nombres de positions en surface et
l'intérieur du réseau.

Cette théorie de Libby, montre en outre que le phénomène est cons
dérablement favorisé pour les petits cristaux, parce que d'une part,
rapport N_S/N_V est augmenté et, d'autre part, la longueur de diffusi
est réduite.

Nous verrons dans le chapitre réservé aux applications comment to
ces résultats ont permis de mettre au point une méthode de séparati
simple de ^{35}S et ^{32}P sans entraîneur.

Phénomène de repénétration. — Les courbes que nous avons décrit
précédemment (fig. 2 et 3) ne peuvent être obtenues que si les fac

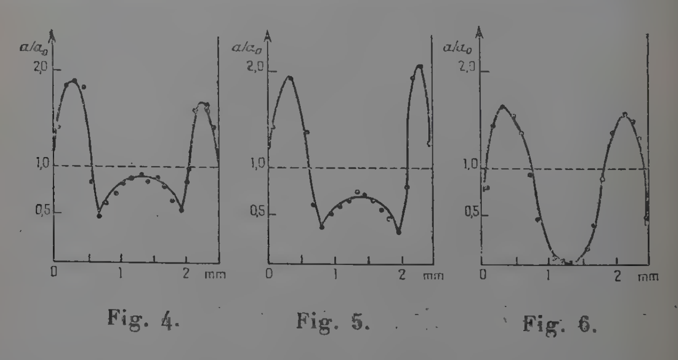


Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

des cristaux sont laissées libres au cours du chauffage ; pour cela,
lames cristallines étaient, dans le four électrique, placées à l'intérie
d'un tube de quartz de diamètre approprié ; si, au contraire, les fa

sont couvertes, par exemple si le cristal est serré entre deux disques de graphite, comme dans les expériences de migration (voir chapitre suivant), les courbes de répartition sont aberrantes.

D'après la cinétique du phénomène (fig. 4, 5, 6) il semble que les ions S et P, au fur et à mesure de leur arrivée en surface, repénètrent dans le cristal (probablement après transformation chimique au contact de l'atmosphère).

Mesure des coefficients de diffusion. — Nous nous sommes maintenant proposé (13) de mesurer le coefficient de diffusion du ^{32}P et de ^{35}S à différentes températures et de déterminer ainsi leur énergie d'activation d'après la relation classique : $D = D_0 \exp(-W/kT)$.

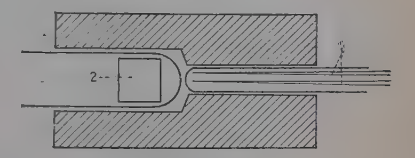


Fig. 7. — Cylindre d'acier donnant une zone de t^0 uniforme.
1. Thermocouples dans leur enveloppe de quartz.
2. Cristal dans son tube de silice.

Pour cela des lames monocristallines de ClNa de 1,2 × 1,2 × 0,25 cm sont d'abord polies sur le plan de verre dans un dispositif permettant d'obtenir des faces parallèles. Placées dans un tube de quartz, elles sont introduites dans un four électrique dont la température est maintenue constante à ± 3° près au moyen d'un régulateur à couple thermoélectrique; ce dernier fait dévier un galvanomètre actionnant un commutateur à mercure à deux positions donnant des régimes de chauffage trop fort ou trop faible respectivement. A l'intérieur du four les échantillons soumis à la diffusion sont placés dans un cylindre d'acier inoxydable massif (fig. 7) dont la température uniforme est mesurée par un second thermocouple relié à un millivoltmètre.

Après diffusion les cristaux sont légèrement usés au papier émeri fin pour éliminer la couche superficielle ; les bords sont clivés et la partie centrale conservée est collée au moyen de picéine sur une petite lame de verre qui est elle-même fixée sur la platine du microtome par de la paraffine. Ce procédé permet de découper entièrement le cristal sans être gêné par la paraffine.

Le réglage du parallélisme du cristal avec le plan de coupe du microtome est réalisé au moyen d'une lunette de cathétomètre sur laquelle nous avons fixé un petit croisillon lumineux ; ce dispositif est utilisé comme une lunette autocollimatrice, le pouvoir réflecteur du cristal étant faible, une petite lame de verre est collée sur sa surface par une goutte d'huile ; le rasoir du microtome est remplacé par une lame de verre moins flexible et d'un usage plus aisé.

L'épaisseur des tranches est réglable (2,25 ou 4,5 microns) et celles-ci

sont groupées en nombre plus ou moins grand (de 10 à 30) suivant la profondeur atteinte par la diffusion.

Les activités sont ensuite mesurées suivant la technique déjà décrite et les courbes de répartition obtenues sont utilisées pour déterminer la constante de diffusion D ; les temps de chauffage ont été assez courts pour que l'appauvrissement en S ou P n'atteigne pas le centre du cristal ; dans ces conditions tout se passe comme si le phénomène se propageait dans un milieu semi-infini et l'intégrale (1) de l'équation de Fick est :

$$C(x, t) = \frac{2Co}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} (\exp - y^2) dy,$$

Co étant la concentration initiale, C la concentration à l'instant t à une distance x de la surface.

La détermination de D par cette formule n'étant pas aisée, nous avons utilisé une intégrale approchée :

$$\frac{Co - C}{Co} \sim \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

La valeur de D est alors déduite en portant Log (1 — C/Co) en fonction de x^2 pour un temps de chauffage t connu ; la droite obtenue a alors une pente égale à $-1/4Dt$.

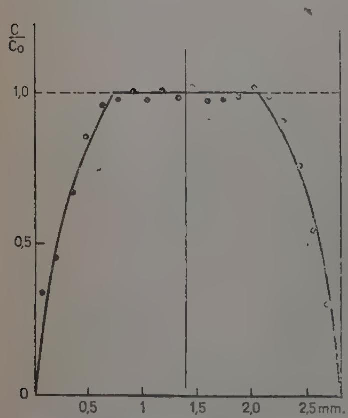


Fig. 8. — Distribution ^{32}P après diffusion 2 heures à 727° C.

Pour illustrer ce procédé, nous avons représenté à titre d'exemple sur la figure 8, la répartition du ^{32}P après une diffusion de 2 heures à 727° C ; la symétrie de la courbe permet d'interpréter les points expérimentaux avec plus de certitude, et d'améliorer sensiblement la précision de la mesure. Puis la droite exprimant Log (1 — C/Co) en fonction de x^2 permet de déterminer D à cette température.

Les coefficients de diffusion déterminés pour différentes températures par ce procédé sont portés sur les tableaux III et IV. Ils sont environ 10 fois supérieurs à ceux obtenus par Mapother (61) pour l'autodiffusion de Na^+.

Les courbes représentant la variation de Log D en fonction de 1/T ont été construites : ce sont approximativement deux droites de coeffi-

cient angulaire différent et se rencontrant au voisinage de 800° C. Leur pente, égale à — W/k, permet de déterminer l'énergie d'activation W, soit 1,90 eV pour ^{35}S, et 3,30 eV pour ^{32}P.

TABLEAU III

t°C	D(^{35}S) cm²-sec⁻¹
510	$2,63.10^{-10}$
546	$1,18.10^{-9}$
605	$6,65.10^{-9}$
635	$2,45.10^{-8}$
680	$5,32.10^{-8}$
730	$1,53.10^{-7}$

TABLEAU IV

t° C	D(^{32}P) cm²-sec⁻¹
610	$3,8.10^{-10}$
635	$1,16.10^{-9}$
690	$1,27.10^{-8}$
727	$5,73.10^{-8}$

CHAPITRE VI

Migration de ^{35}S dans des cristaux de ClNa soumis à un champ électrique.

Nous avons ensuite entrepris (14) l'étude de la migration de S et P dans un champ électrique afin de déterminer le rapport v/D de la mobilité au coefficient de diffusion. Par application de la formule d'Einstein, nous pensions pouvoir atteindre la charge de ces ions.

Mesure du champ électrique. — Il est important de mesurer au préalable la valeur réelle du champ électrique à l'intérieur du cristal ; Kosman et Rappoport (57) avaient observé des chutes de potentiel aux électrodes pouvant atteindre 60 p. 100 de la tension appliquée, par des mesures au moyen de sondes ; mais celles-ci étaient seulement en contact avec la surface du cristal ; c'est pourquoi nous avons préféré contrôler leurs résultats.

Nous avons donc repris ces expériences en faisant croître par la méthode de Kiropoulos des monocristaux de ClNa, emprisonnant dans leur masse deux fils de platine de 1/10 de millimètre de diamètre. Après clivage du bloc obtenu, il est resté un cristal de 1 cm de côté et de 6 mm d'épaisseur, contenant en son centre deux sondes distantes de 2 mm ; cet échantillon muni d'électrodes de platine est placé dans un dispositif d'acier (voir plus loin), puis introduit dans un four élec-

trique porté à 730° C. Des tensions continues variables (de 0 à 11 V) étant appliquées aux faces du cristal, le potentiel de chaque sonde est mesuré au moyen d'un électromètre monofilaire de Wulf, en même temps que l'intensité du courant est déterminée par un galvanomètre. La figure 9 montre le schéma du montage; sur les figures 10 et 11 sont représentées en fonction de la tension aux bornes, respectivement, la différence de potentiel entre les deux sondes, et d'autre part l'intensité traversant le cristal; la similitude des deux courbes montre que la loi d'Ohm s applique, à condition de retrancher du potentiel appliqué environ 2 V, force contre-électromotrice de la pile Cl/ClNa/Na.

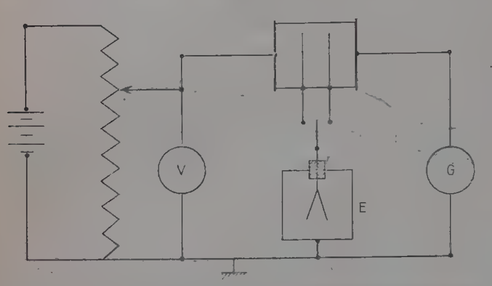


Fig. 9. — Mesure des potentiels de sondes.

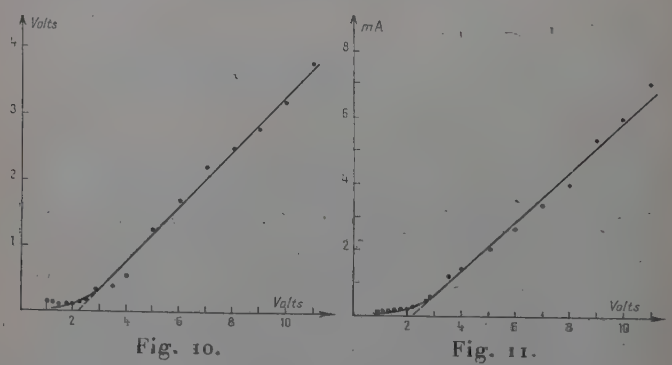


Fig. 10. Fig. 11.

Fig. 10. — Différence de potentiel des sondes en fonction de la tension appliquée.
Fig. 11. — Intensité en fonction de la tension appliquée.

Expériences de migration. — Les lames monocristallines de ClNa, irradiées aux neutrons rapides sont munies sur leurs faces principales d'électrodes de platine de 0,05 mm d'épaisseur; elles sont ensuite serrées entre deux disques de graphite dans un dispositif d'acier inoxydable représenté figure 12.

L'ensemble est ensuite introduit dans le four électrique porté à des températures variant de 650° à 775° C, et l'on applique aux électrodes des tensions continues allant de 3 à 7 V, pendant des temps variables

(2 heures à 775° C, 16 heures à 650° C). Après refroidissement, les cristaux sont découpés au microtome et la répartition des atomes radioactifs est déterminée par la méthode habituelle.

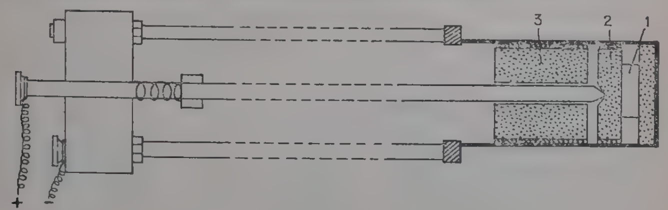


Fig. 12. — Dispositif utilisé pour la migration.
1 : cristal de ClNa.
2 : charbon anodique isolé par un enroulement d'amiante.
3 : graphite empêchant la combustion des électrodes.

Dans des expériences préliminaires, nous avons suivi la cinétique du phénomène afin d'étudier l'influence de la repénétration dont nous avons déjà parlé ; les résultats obtenus pour le ^{35}S (fig. 13) montrent l'absence de toute perturbation au voisinage des faces ; par contre, les courbes de répartition du ^{32}P, très déformées, n'ont pas pu être étudiées. D'une façon générale, la distribution est dissymétrique, le maximum

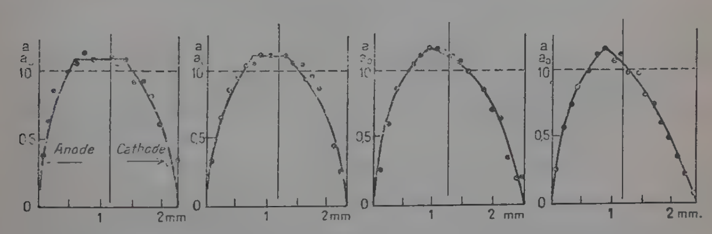


Fig. 13. — Migrations de ^{35}S à 715° C sous 15 V/cm.
Durée 50 min : Durée 1 h 15 min : Durée 2 h 15 min : Durée 3 h 30 min.

étant légèrement déplacé vers l'anode, ce qui indique, pour ces ions, une charge négative ; les valeurs de a/a_0 un peu supérieures à 1 semblent s'expliquer par le transport des ions dans le champ électrique (diffusion forcée).

Mesures du rapport V/D. — Si V est la vitesse acquise par les particules sous l'action du champ électrique E, ($V = Ev$), l'équation différentielle du mouvement se déduit en ajoutant un terme supplémentaire à la deuxième loi de Fick qui devient alors :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + V\frac{\partial c}{\partial x} \qquad (1)$$

où c est la concentration des ions radioactifs à l'instant t, à la distance x de la face anodique. Les conditions initiales sont : $c = c_0$ pour $c < x < d$ (d étant l'épaisseur du cristal) et, à cause du phénomène de diffusion vers la surface, les conditions aux limites sont :

$$c = 0 \quad \text{pour} \quad x = 0 \qquad \text{et} \qquad x = d \text{ quel que soit } t.$$

L'intégrale correspondante a été trouvée égale à :

$$(2) \quad c(x, t) = c_0 \exp\left(-\frac{V}{2D}x - \frac{V^2 t}{4D}\right)\sum_n a_n \exp\left(-\frac{n^2\pi^2 D t}{d^2}\right)\sin\frac{n\pi x}{d},$$

où n est égal à 1, 2, 3, etc., et les a_n sont choisis de façon à vérifier les conditions initiales.

Dans une première approximation, la série réduite à son premier terme prend la forme :

$$(3) \qquad \frac{c}{c_0} = K(t)\exp\left(-\frac{V}{2D}x\right)\sin\frac{\pi x}{d}.$$

Donc l'expression :

$$(4) \qquad \text{Log}\,\frac{c}{c_0 \sin(\pi x/d)}$$

portée en fonction de x représente une droite dont la pente, égale à $-V/2D$, donne une valeur approchée du rapport V/D. Pour plus de précision, nous avons utilisé une série à trois termes en donnant aux coefficients a_n les valeurs suivantes :

$$a_1 = \frac{\exp(Vd/6D) + \exp(Vd/3D)}{2\sin\pi/3}, \qquad a_2 = \frac{\exp(Vd/6D) - \exp(Vd/3D)}{2\sin\pi/3},$$

$$a_3 = a_1 - \exp(Vd/4D).$$

Nous avons pu ainsi corriger les valeurs précédentes, par une méthode d'itération, puisque les facteurs a_n dépendent de V/D.

Expérimentalement, après une migration de ^{35}S pendant 16 heures sous 20 V/cm à 653° C, l'application de la méthode précédente a conduit à la valeur $V/D = 18{,}1$ cm^{-1} qui ramenée à l'unité de champ électrique, donne $v/D = 1{,}12$ V^{-1} ou 336 u. é. s. De telles mesures ont été effectuées aux températures de 653°, 730° et 775° C et pour différentes valeurs de la tension appliquée ; les valeurs obtenues sont analogues. Le rapport v/D déterminé par cette méthode est voisin de 300 u. é. s. et varie peu avec la température ; mais cette valeur n'est pas comparable avec celle que donne l'expression e/kT, soit $3{,}5 \cdot 10^3$ u. é. s.

Donc, dans ce cas, la formule d'Einstein ne s'applique pas ; en outre, les coefficients de diffusion mesurés étant élevés, il semble que le mécanisme de déplacement des ions soit celui décrit par Johnson (46) (particule associée à une lacune) ; la charge des ions S et P ne peut donc pas être mesurée par ce procédé.

CHAPITRE VII

Diffusion de différents ions dans le chlorure de sodium.

Nous nous sommes maintenant proposé d'étudier systématiquement la diffusion de différents ions en fonction de leur masse, de leur grosseur et de leur charge; l'influence de ces facteurs sera interprétée qualitativement au moyen de l'expression théorique :

$$D = \nu a^2 \exp(-E/kT).$$

En outre, la formule d'Einstein n'a été vérifiée expérimentalement que par Mapother (61) pour l'autodiffusion dans ClNa, la mobilité de Na^+ étant déterminée par mesure de la conductibilité électrique du cristal. Il nous a donc paru intéressant d'étudier la validité de cette formule dans le cas d'une série d'ions étrangers au réseau ; la vitesse de migration sera mesurée directement par la méthode du microtome.

Enfin, dans cette étude, nous espérons observer des régularités qui nous permettraient de situer le ^{35}S et le ^{32}P et d'atteindre ainsi leur structure par un moyen détourné.

Effet isotopique. — L'influence de la masse seule a pu être déterminée grâce à l'emploi des deux isotopes radioactifs du sodium ^{22}Na et ^{24}Na ; une légère différence de mobilité de ces deux ions dans NaCl et KCl a été observée, vérifiant approximativement la loi $D\sqrt{M} = C^{te}$; cet effet est attribué à la variation de la fréquence ν d'oscillation des ions autour de leur position d'équilibre qui est fonction de $1/\sqrt{M}$.

Un compte rendu détaillé de ces expériences sera donné dans le chapitre réservé aux applications où nous montrerons en particulier que le phénomène est considérablement amplifié par un champ électrique.

Diffusion des cations monovalents (16) (17). — Les cations de différentes grosseurs, K^+ (1,33 Å), Rb^+ (1,48 Å), Cs^+ (1,69 Å) et Ag^+ (1,26 Å) ont été étudiés à l'aide de leurs isotopes radioactifs indiqués au tableau V.

Ces radioéléments, transformés en chlorures, sont déposés en couche mince sur des monocristaux de ClNa par sublimation à l'air (11) ; pour cela une goutte de solution active est évaporée à sec sur une feuille mince de platine, puis celle-ci est placée légèrement au-dessus du cristal, la face active tournée vers ce dernier ; le platine est alors porté au rouge pendant un temps très court au moyen d'un petit chalumeau à gaz-

oxygène ; le chlorure radioactif se trouve alors déposé uniformément sur le cristal avec un rendement de l'ordre de 70 p. 100. Puis, afin d'éviter toute perte par volatilisation, un autre cristal est appliqué sur

TABLEAU V

Radio-éléments	Période	Origine
^{42}K	12,4 h	Irradiation de CO_3K_2 en neutrons lents à Châtillon.
^{86}Rb	19,5 j	Irradiation de CO_3Rb_2 en neutrons lents à Châtillon.
^{137}Cs	35 ans	Séparé des produits de fission de l'uranium au C. E. A.
^{110}Ag	270 j	Irradiation de Ag métal à la pile de Harwell.

la face active et l'ensemble, étant maintenu par deux disques de graphite dans le dispositif d'acier déjà décrit, est introduit dans le four électrique et y est maintenu pendant des temps variables (1 heure à quelques jours) suivant la vitesse de diffusion.

En général, l'intervalle de température étudié est compris entre 600° et 750° C. Au-dessous de 600°, la migration, très lente, nécessite des durées de chauffage de plusieurs jours ; en outre, les résultats obtenus sont très imprécis en raison de la faible solubilité des éléments étrangers au réseau ; enfin, c'est à cette température qu'apparaissent, pour la conductibilité et la diffusion, des résultats variables avec l'histoire du cristal (59).

Les cristaux retirés du four se séparent facilement et après clivage des bords, ils sont tous deux découpés au microtome ; les mesures d'activité portent le plus souvent sur des couches de 45 microns (22,5 dans le cas de faibles pénétrations).

Les courbes obtenues, pour un temps de chauffage t donné, sont analogues à celle présentée sur la figure 14. La concentration en radioéléments, maximum à la surface de contact des deux cristaux décroît symétriquement à l'intérieur de chacun d'eux ; cette répartition est traduite par une intégrale particulière de l'équation de diffusion :

$$c(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{(\pi D t)}} \exp(-x^2/4Dt)$$

où Q est l'activité totale déposée initialement sur le cristal. Le coefficient de diffusion D est alors déterminé en portant le logarithme de l'activité des tranches Log a en fonction du carré x^2 de leur distance à la surface ; la droite obtenue a une pente égale à $-1/4Dt$.

Les valeurs de D déterminées par ce procédé pour différentes températures sont rassemblées sur le tableau VI.

TABLEAU VI

$t°$ C	D(K+) cm²/sec	$t°$ C	D(Rb+) cm²/sec	$t°$ C	D(Cs+) cm²/sec	$t°$ C	D(Ag+) cm²/sec
640	$4{,}8 \cdot 10^{-10}$	632	$3{,}6 \cdot 10^{-10}$	575	$3{,}7 \cdot 10^{-10}$	575	$5{,}5 \cdot 10^{-10}$
670	$8{,}6 \cdot 10^{-10}$	677	$1{,}3 \cdot 10^{-9}$	612	$8{,}4 \cdot 10^{-10}$	612	$1{,}4 \cdot 10^{-9}$
715	$2{,}3 \cdot 10^{-9}$	715	$3{,}1 \cdot 10^{-9}$	685	$4{,}3 \cdot 10^{-9}$	656	$5{,}4 \cdot 10^{-9}$
748	$5{,}6 \cdot 10^{-9}$	762	$9{,}2 \cdot 10^{-9}$	721	$9{,}7 \cdot 10^{-9}$	691	$1{,}3 \cdot 10^{-8}$
				763	$3{,}1 \cdot 10^{-8}$	726	$3{,}2 \cdot 10^{-8}$

Sur la figure 3 ont été portées en valeurs de Log D pour les ions Na^+ (61), K^+, Rb^+, Cs^+ et Ag^+ en fonction de l'inverse de la température absolue 1/T. Les droites obtenues sont à peu près parallèles, ce qui

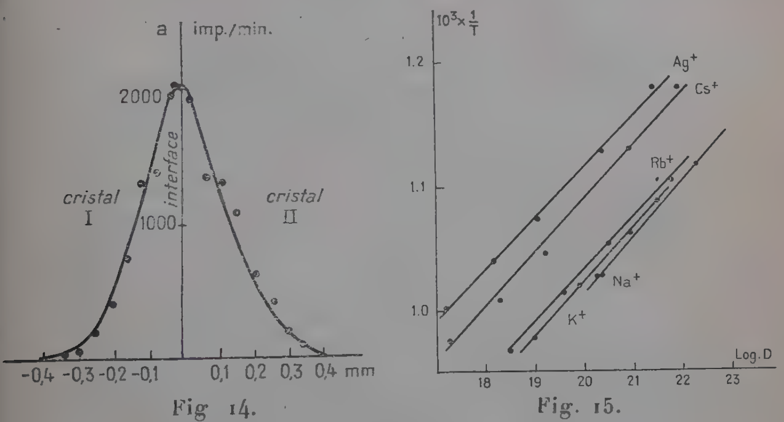


Fig. 14. — Diffusion simple $^{137}Cs^+$ 1 h 30 min à 720° C.
Fig. 15. — Coefficients de diffusion des cations monovalents.

donne aux énergies d'activation des valeurs très voisines, soit pour les ions précipités 1,80, 1,92, 1,98, 1,85 et 2,0 eV respectivement.

La figure 15 montre en outre qu'à une température donnée, le coefficient de diffusion des ions alcalins Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, augmente avec la grosseur de l'ion ; ce résultat semble être associé à la variation de la fréquence d'oscillation avec le potentiel de répulsion qui croît comme une puissance élevée du rayon ionique (8). Cette interprétation n'est pas valable pour Ag^+ dont le diamètre est compris entre celui de Na^+

et de K^+ ; cette anomalie pourrait s'expliquer par l'importance considérable que prend l'énergie de Van der Waals par suite de la structure électronique particulière de cet ion (51).

Influence d'un champ électrique. — La migration de ces ions dans des cristaux soumis à un champ électrique a été ensuite étudiée ; pour cela, des expériences identiques à celles qui précèdent sont effectuées, une différence de potentiel de 10 V étant, cette fois, appliquée aux deux électrodes de graphite.

Si V est la vitesse acquise par les particules sous l'action du champ électrique E, ($V = vE$), l'équation différentielle qui régit le phénomène est, comme nous l'avons déjà vu :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + V \frac{\partial c}{\partial x}.$$

Cette expression est transformée en équation de Fick ordinaire en remplaçant x par $x - Vt$; l'intégrale s'écrit alors :

$$c(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{(x - Vt)^2}{4Dt}\right).$$

Il s'ensuit que la courbe de répartition, identique à celle obtenue par diffusion pure, doit simplement être déplacée vers l'électrode négative d'une distance égale à Vt. Ce résultat se vérifie bien expérimentalement

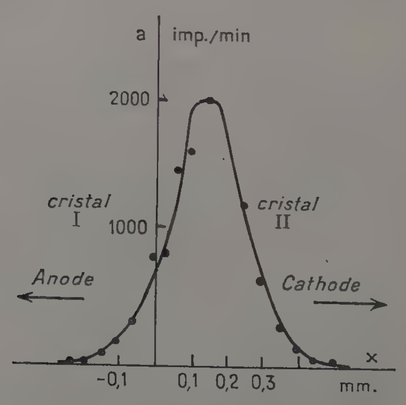


Fig. 16. — Migration $^{137}Cs^+$ 32 V/cm 1 h 30 min, 720° C.

comme le montre la figure 16. Cependant, aux températures inférieures à 650° C, en raison de la faible solubilité des ions étrangers dans le cristal de ClNa, nous avons obtenu des courbes de répartition déformées au voisinage de la surface de contact où la concentration reste anormalement grande, la détermination de V devient alors très impré-

cise. Dans le tableau VII, nous avons porté les mobilités v mesurées par ce procédé dans le cas du ^{137}Cs. La comparaison des valeurs expérimentales et théoriques du rapport v/D montre que la formule d'Einstein se vérifie bien.

TABLEAU VII

Vérification de la formule d'Einstein.

$t°$ C	721	685	575
v (u. é. s.) v/D exp e/kT	$3,34.10^{-5}$ $3,43.10^{3}$ $3,48.10^{3}$	$1,40.10^{-5}$ $3,27.10^{3}$ $3,61.10^{3}$	$1,32.10^{-6}$ $3,6.10^{3}$ $4,07.10^{3}$

Diffusion des anions monovalents. — Des expériences identiques aux précédentes ont été ensuite effectuées sur la série des halogènes Cl^- (1,81 Å) (15), Br^- (1,95 Å), I^- (2,16 Å), suivis à l'aide de leurs isotopes radioactifs indiqués sur le tableau VIII.

TABLEAU VIII

Isotope	Période	Origine
^{36}Cl	4.10^{5} ans	Isotope séparé fourni sous forme de HCl par Harwell.
^{82}Br	35,5 h	Séparé par effet Szilard au C. E. A.
^{131}I	8 jours	Extrait des produits de fission de l'uranium au C. E. A.

Ces radioéléments, transformés en sels de sodium, sont sublimés sur des monocristaux de ClNa et les coefficients de diffusion sont déterminés par la méthode déjà décrite (tableau IX). D'une façon générale, la mobilité des anions est inférieure à celle des cations ; en particulier, le coefficient d'autodiffusion de Cl^- est environ 5 fois plus faible que celui de Na^+, cette différence diminuant lorsqu'on se rapproche du point de fusion de NaCl ; ces résultats confirment les mesures de nombre de transport de Tubandt (85) et montrent bien que dans ClNa la conductibilité électrique est essentiellement cationique.

Sur la figure 17 sont représentées les droites obtenues en portan Log D en fonction de I/T ; les énergies d'activations W déduites son pour Cl^-, Br^-, I^- égales à 2,89, 2,66 et 2,29 eV respectivement. I

Tableau IX

t^0 C	$D(Cl^-)$ cm²/sec	t_0 C	$D(Br^-)$ cm²/sec	t^0 C	$D(I^-)$ cm²/sec
634	$2{,}6.10^{-11}$	612	$2{,}2.10^{-11}$	592	$3{,}7.10^{-11}$
673	$1{,}3.10^{-10}$	656	$1{,}2.10^{-10}$	626	$9{,}04.10^{-11}$
715	$5{,}0.10^{-10}$	686	$2{,}7.10^{-10}$	665	$4{,}1.10^{-10}$
747	$1{,}4.10^{-9}$	715	$6{,}7.10^{-10}$	701	$1{,}05.10^{-9}$
		748	$2{,}0.10^{-9}$	736	$2{,}6.10^{-9}$

semble donc que W diminue quand le rayon ionique croît ; ce résulta inexplicable pourrait être dû à la déformation du réseau autour de ions étrangers trop volumineux.

La figure 17 montre en outre, qu'à une température donnée, le coef ficient de diffusion des halogène croît avec la grosseur de l'ion ; c phénomène a déjà été observé pou les alcalins et doit être rapproch des résultats de von Hevesy (36 sur le plomb. Cependant, il fau remarquer que cette règle n s'applique pas lorsqu'on compar un anion avec un cation, ces deu particules diffusant dans deu réseaux distincts.

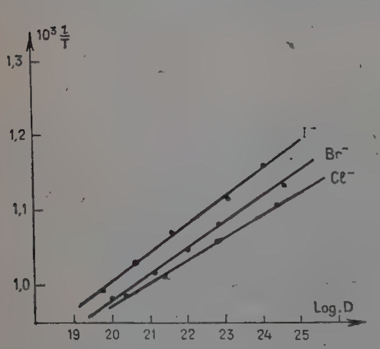


Fig. 17. — Coefficients de diffusion des anions monovalents.

Dans des expériences compl mentaires, nous avons étudié l migration de Br^- et I^- sous l'in fluence d'un champ électrique su vant la méthode décrite précédem ment ; les courbes de répartition sont identiques à celles obtenues p diffusion simple, mais cette fois le maximum est déplacé vers l'anode les mobilités v ainsi mesurées obéissent à la relation d'Einste $v/D = e/kT$; ainsi, à 736° C le rapport v/D obtenu expérimentaleme pour I^- est égal à $3{,}7.10^3$ alors que $e/kT = 3{,}43.10^3$.

Pour conclure, le coefficient de diffusion des halogènes et des alc lins croît légèrement avec la grosseur des ions, mais l'ordre de gra deur reste à peu près le même pour tous ; en outre, la formule d'Ei

stein se vérifie régulièrement ; nous attribuerons donc à tous ces ions un mécanisme classique de diffusion par lacunes.

Diffusion des cations multivalents. — Nous avons maintenant cherché à étudier l'influence de la charge sur la vitesse de diffusion ; en particulier la formule d'Einstein doit s'écrire $v/D = Ze/kT$, où Z est la valence de l'ion ; une telle relation a été qualitativement vérifiée dans les solutions aqueuses par Jander (45) et al.

Les cations étudiés sont Zn^{++}, Sr^{++}, Fe^{+++} et Y^{+++} suivis à l'aide de leurs isotopes radioactifs indiqués sur le tableau X.

TABLEAU X

Isotope	Période	Origine
^{65}Zn	250 jours	Obtenu par réaction $^{65}Cu(d, 2n)\,^{65}Zn$ au cyclotron d'Amsterdam.
^{90}Sr	21,6 ans	Séparé des produits de fission de l'uranium au C.E.A.
^{55}Fe	2,9 ans	Isotope séparé fourni par Harwell.
^{90}Y	61 heures	Descendant de ^{90}Sr.

Seul le Cl_2Zn peut être sublimé à l'air par le procédé décrit ; les autres radioéléments, mis en solution chlorhydro-alcoolique, sont évaporés directement sur le cristal. De plus, pour éviter l'oxydation de ces chlorures, les diffusions ont été effectuées en atmosphère de chlore dans des tubes de Pyrex scellés et blindés. Puis, suivant la méthode habituelle, les cristaux sont découpés au microtome et l'activité des tranches est mesurée. Notons que pour le ^{55}Fe, émetteur de rayons X, un compteur spécial à remplissage de krypton a été utilisé. Le ^{90}Sr et son descendant ^{90}Y ont été étudiés en même temps ; la séparation des rayonnements est réalisée par un écran de cuivre de 15/100 de millimètre d'épaisseur dont les coefficients de transmission sont de 0,07 et 0,47 pour les β du ^{90}Sr (E max = 0,53 MeV) et du ^{90}Y (E = 2,18 MeV) respectivement ; pour ces deux éléments les expériences ont été de courte durée (quelques heures) et les corrections de filiation ont été négligées.

La diffusion de $^{65}Zn^{++}$ a été particulièrement bien étudiée car la mobilité de cet ion est très élevée ; par exemple, à 600° C, la pénétration est de 1 mm en 1 h 30 min ; en outre, la solubilité reste élevée puisque avec une source de 20 μc/mg les expériences ont pu être poursuivies jusqu'à 440° C.

Les coefficients de diffusion mesurés sont consignés dans le tableau XI ;

aucune règle n'apparaît nettement : D est très élevé pour Zn^{++}, il l'est moins pour Fe^{+++}, enfin pour Sr^{++} et Y^{+++}, D devient très petit.

Sur la figure 18 ont été portées les valeurs de Log D en fonction de

Tableau XI

t° C	D(Zn++)	t° C	D(Fe+++)	t° C	D(Sr++)	t° C	D(Y+++)
442	$3,0.10^{-8}$	570	$3,5.10^{-9}$	623	$2,6.10^{-9}$	665	$1,6.10^{-9}$
477	$5,4.10^{-8}$	604	$4,5.10^{-9}$	665	$3,4.10^{-9}$	691	$2,8.10^{-9}$
514	$7,3.10^{-8}$	633	$6,9.10^{-9}$	691	$5,5.10^{-9}$	705	$3,9.10^{-9}$
543	$9,2.10^{-8}$	658	$9,3.10^{-9}$	705	$7,0.10^{-9}$	747	$6,0.10^{-9}$
571	$1,2.10^{-7}$	712	$1,4.10^{-8}$	747	$1,1.10^{-8}$		
600	$1,4.10^{-7}$	742	$2,5.10^{-8}$				
641	$1,8.10^{-7}$						
686	$2,5.10^{-7}$						
708	$2,9.10^{-7}$						
735	$3,3.10^{-7}$						
766	$3,3.10^{-7}$						

I/T ; les énergies d'activation déduites sont très faibles, soit : 0,49 ; 0,87 ; 0,91 et 1,12 eV pour les ions Zn, Fe, Sr, Y respectivement.

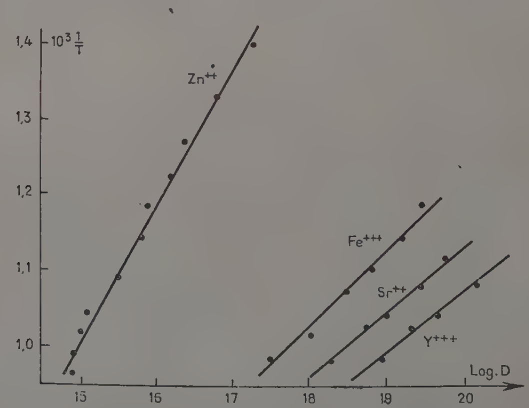


Fig. 18. — Coefficients de diffusion des cations polyvalents.

Ces expériences ont été complétées par des mesures de mobilité dans un champ électrique. Pour éviter la décomposition des chlorures radioactifs, ceux-ci sont déposés, par évaporation d'une solution, sur une feuille de platine qui, placée ensuite sur une face du cristal, est alors utilisée comme anode : le chlore dégagé par l'électrolyse très faible du ClNa suffit à transformer en chlorures les oxydes qui ont pu se former.

Après migration, la répartition de l'activité est déterminée; les courbes obtenues sont légèrement déplacées vers la cathode; sur les figures 19 et 20 sont représentées les distributions de $^{65}Zn^{++}$ après diffusion simple et après migration dans un champ électrique; dans ce dernier cas, la courbe est dissymétrique car la diffusion est limitée d'un côté par la présence de l'anode.

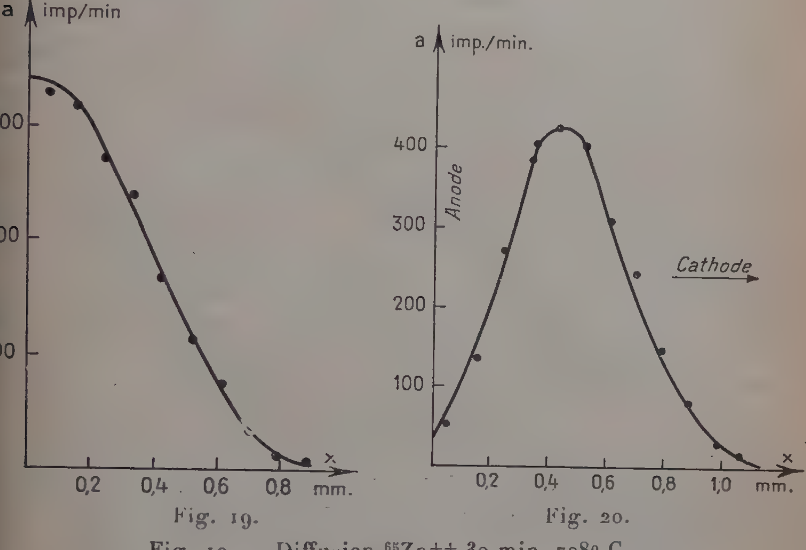


Fig. 19. — Diffusion $^{65}Zn^{++}$ 30 min, 708° C.
Fig. 20. — Migration $^{65}Zn^{++}$ 36 V/cm 30 min, 708° C.

Ces courbes permettent de calculer la mobilité v, soit dans l'exemple cité, à 708° C : $v(Zn^{++}) = 2 \ 10^{-4}$ u. é. s. ce qui conduit au rapport $v/D = 5{,}05 . 10^2$ incomparablement plus petit que sa valeur théorique $2e/kT = 7{,}06 . 10^3$ u. é. s.

Ce résultat a été obtenu pour le Zn à différentes températures et se retrouve aussi dans le cas de Fe^{+++}, Sr^{++} et Y^{+++}.

En résumé, pour tous les ions multivalents la formule d'Einstein ne s'applique pas, le rapport v/D mesuré étant inférieur à sa valeur théorique e/kT d'un facteur de l'ordre de 10. La diffusion aurait donc lieu suivant le mécanisme de Johnson (46), c'est-à-dire que les ions étrangers restent associés avec une ou plusieurs lacunes; il est facile de voir que ce processus est incompatible avec une migration dirigée, par exemple sous l'influence d'un champ électrique. Cette théorie (78) est en outre suggérée par le fait que l'introduction d'un cation multivalent dans le réseau de ClNa est obligatoirement associée à la formation d'une lacune cationique (81).

Charge probable de ^{32}P et ^{35}S produits par les neutrons rapides. — Les résultats précédents relatifs à la validité de la formule d'Einstein, nous suggèrent d'attribuer une charge multiple aux ions ^{32}P et ^{35}S étudiés dans nos premières expériences, dans cette hypothèse le mécanisme chimique associé à la réaction nucléaire ^{35}Cl (n, p) ^{35}S serait le suivant : dans un groupe électriquement neutre Cl^-Na^+, l'ion Cl^- émet un proton et, en raison de l'équilibre électrique, donne naissance à S^{--} et H^+ ; il apparaît donc un ensemble de particules chimiquement équivalent à une molécule de bisulfure SHNa ; les deux cations Na^+ et H^+ occupent deux nœuds dans le réseau cationique ; il reste donc deux positions d'anions pour S^{--} qui se trouve alors associé à une lacune (fig. 21). Cette interprétation est confirmée par les expériences de Koski (56) qui, après dissolution dans l'eau du ClNa irradié, trouve, moyennant certaines précautions, que 87 p. 100 du ^{35}S sont à l'état de H_2S.

Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+
Cl^-	Na^+	S^-	Na^+	Cl^-
Na^+	□	Na^+	Cl^-	Na^+
Cl^-	Na^+	Cl^-	H^+	Cl^-

Fig. 21.

CHAPITRE VIII

Applications des phénomènes de diffusion dans le domaine de la chimie nucléaire.

Nouvelle méthode de séparation des radioéléments artificiels sans entraîneur ; cas du ^{35}S. — Au début de ce travail, nous avons montré que par simple chauffage le ^{32}P et le ^{35}S diffusent vers la surface d'un monocristal de ClNa irradié aux neutrons rapides ; ce fait laissait prévoir la possibilité d'entraîner ces radioéléments à l'aide d'un gaz ; bien plus, en tenant compte de l'affinité différente de chaque espèce d'ion pour le réseau, on pouvait envisager une séparation sélective.

Dans ces expériences (19), réalisées en collaboration avec P. Süe, nous avons réussi à séparer très simplement le ^{35}S exempt de ^{32}P en faisant circuler sur le ClNa chauffé à 720° C un courant d'hydrogène ; le ^{35}S, sans doute à l'état de H_2S, est récupéré par barbotage du gaz dans de l'eau de brome. Le ^{32}P peut ensuite être extrait par un courant de chlore.

Des expériences préliminaires ont été réalisées avec des monocristaux de ClNa de 1 × 1 × 0,3 cm irradiés 3 jours en neutrons rapides à la pile de Châtillon. L'un d'eux est chauffé à 750° C dans un tube de quartz où circule un courant d'hydrogène purifié ; à la sortie de l'appa-

reil les gaz barbotent dans de l'eau de brome dont on compense l'appauvrissement en ajoutant au fond du récipient une goutte de brome pur qui entre lentement en solution dans l'eau. Au bout de 17 heures environ la moitié du ^{35}S initialement contenu dans le cristal a été récupérée dans le barboteur ; dans les mêmes conditions le ^{32}P, accumulé en surface et entraîné par la sublimation très faible de ClNa, se condense sur les parties froides du tube. Le cristal résiduaire est découpé au microtome pour étudier la répartition du ^{35}S et du ^{32}P.

La différence de comportement du ^{32}P et du ^{35}S semble pouvoir s'expliquer par l'intervention de l'énergie de liaison de ces ions dans le réseau ; cette grandeur est proportionnelle à l'énergie d'activation de diffusion soit 1,9 eV pour le ^{35}S et 3,30 eV pour le ^{32}P ; on conçoit alors que le ^{35}S puisse être arraché plus facilement de la surface du cristal que le ^{32}P ; cette hypothèse est illustrée par la forme des courbes de répartition : celles-ci ont en effet montré que la surface du cristal est très riche en ^{32}P et totalement exempte de ^{35}S.

Dans des expériences complémentaires, nous avons changé la nature du gaz entraîneur. Avec HCl ou Cl_2, les deux radioéléments sont extraits ensemble avec des vitesses cependant différentes ; par contre avec O_2, l'activité sortant du tube est rigoureusement nulle ; dans ce dernier cas, il se formerait directement les ions SO_4^{--} et PO_4^{---} très fortement liés au réseau.

Lorsqu'on utilise des monocristaux, l'extraction du ^{35}S est lente, ainsi pour obtenir un rendement de 80 p 100, il est nécessaire de maintenir le chauffage pendant 48 heures.

C'est pourquoi le procédé a été étendu aux poudres fines (21), celles-ci pouvant être considérées comme un ensemble de tout petits cristaux.

Nous avons déjà fait remarquer au début de ce travail que l'extraction est considérablement favorisée lorsque la dimension des grains est petite ; effectivement, nous avons pu ainsi obtenir un rendement de 95 p. 100 en ^{35}S au bout d'une demi-heure ; le ^{32}P resté accumulé à la surface de chaque grain peut ensuite être extrait par circulation de Cl_2 ; dans ces expériences il est important (56) pour éviter la formation de SO_4^{--} ou PO_4^{---}, d'éliminer toute trace d'eau dans le sel soumis à l'irradiation.

Du chlorure de sodium pur pour analyses a été fondu dans un creuset de platine, broyé et passé au tamis 200 ; après dégazage sous vide, la poudre obtenue, enfermée dans un tube de verre scellé, a été irradiée aux neutrons rapides pendant 3 jours à la pile de Châtillon. Une prise de 200 mg placée dans une nacelle de silice est introduite dans le tube de quartz maintenu à 720° C dans un four électrique dont l'alimentation est réglée par un bilame. Le tube de quartz se termine par une pointe effilée qui plonge dans un petit barboteur contenant 2 cm³ d'eau distillée et une petite goutte de brome pur. Le capillaire

permet d'absorber facilement l'activité dans des petits volumes de solution (jusqu'à 1/2 cm^3) mais la circulation des gaz nécessite une légère surpression (environ 1 cm de mercure au-dessus de la pression atmosphérique) ; le débit de gaz est alors voisin de 2 litres par heure.

Le schéma de l'installation étant représenté figure 22 la marche des opérations est la suivante : l'appareil ayant été préalablement purgé par l'azote, un courant d'hydrogène est alors maintenu pendant

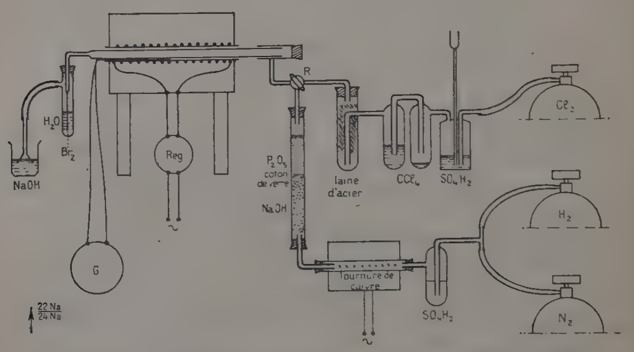


Fig. 22. — Dispositif utilisé pour séparer ^{32}P et ^{35}S.

1 heure; les gaz sont reçus dans 2 cm^3 d'eau de brome qui retiennent le ^{35}S pur. Puis, pour éviter tout risque de combinaison violente l'appareil est à nouveau balayé par l'azote, et le chlore est ensuite introduit dans le tube de quartz en manœuvrant le robinet à deux voies R ; le ^{32}P est alors arrêté par un barboteur contenant 2 cm^3 d'eau distillée : cette dernière opération ne se fait avec un bon rendement que si l'on évite l'oxydation du phosphore à l'état d'ion PO_4^{---} très difficile à chlorurer : pour cela aucune rentrée d'air dans l'appareil n'est permise et le Cl_2 est saturé de CCl_4 qui élimine toute trace d'oxygène.

Les activités mesurées dans les sels initial et final et dans les barboteurs sont rendues parfaitement comparables en ajoutant des quantités d'entraîneur toujours identiques et en précipitant le ^{35}S à l'état de SO_4Ba et le ^{32}P à l'état de PO_4MgNH_4 transformé par calcination en $P_2O_7Mg_2$. Une partie aliquote de ces précipités est pesée exactement et déposée en couche régulière dans une cuvette d'aluminium ; les activités sont ainsi mesurées dans des conditions de géométrie identiques et les rendements calculés sont portés dans le tableau XII.

On voit que le procédé est très intéressant pour le ^{35}S, puisque au bout d'une heure le rendement d'extraction atteint 95 p. 100, la source obtenue étant exempte de ^{32}P à 1/10 000 près. La quantité de ClNa entraînée par sublimation n'est pas pondérable, elle a pu être évaluée grâce à la radioactivité de ^{24}Na, on a trouvé environ 10^{-7} g.

Pour le ^{32}P, la méthode est moins intéressante surtout en raison de la faible section efficace de la réaction ^{35}Cl (n, α) ^{32}P.

En vue d'une extension possible de ce phénomène aux autres halo-

Tableau XII

	^{35}S		^{32}P	
	Imp/min	P. 100	Imp/min	P. 100
Activité initiale . . .	115 000		6 000	
Extraite par H_2 (1 heure).	110 000	95,2	$\sim$ 23	$\sim$ 0,5
Extraite par $Cl_2 + CCl_4$ (3,30 h)	2 000	1,8	5 100	85
Activité résiduaire . .	145	0,1	630	10,5

génures alcalins, nous avons déterminé les sections efficaces approximatives des réactions :

^{79}Br (n, α) ^{76}As (26,8 heures) ;
^{127}I (n, p) ^{127}Te (60 jours) ;
^{127}I (n, α) ^{124}Sb (60 jours).

Pour cela du KBr monocristallin et du IK pur pour analyses ont été irradiés en neutrons rapides pendant 3 jours à la pile de Châtillon. Des prises d'essais de 200 mg de ces sels sont mises en solution dans 200 cm³ d'eau distillée.

La solution de KBr ayant été additionnée de 50 mg de AsO_4KH_2 entraîneur, il est nécessaire d'éliminer parfaitement le ^{82}Br de période 35,5 heures, dont l'activité est très élevée (10^7 imp/min), cette séparation est réalisée par trois précipitations successives de BrAg en milieu nitrique, du KBr inactif étant ajouté à chaque reprise. Enfin, l'arsenic est séparé à l'état de AsO_4Ag_3 en milieu neutre. L'activité de ^{76}As obtenue est inférieure à 100 imp/min.

La solution de IK, après décroissance de ^{128}I et ^{42}K est additionnée de 100 mg de tellurate et 100 mg d'antimoniate de Na, puis elle est rendue acide par 5 cm³ de HCl concentré ; le Sb étant alors masqué par de l'acide tartrique, le tellure métallique est précipité par addition de bisulfite de sodium à ébullition ; ensuite l'antimoine est séparé à l'état de Sb_2S_3. L'activité des précipités obtenus est environ 50 imp/min pour le Te et 100 imp/min pour le Sb.

Les sections efficaces globales pour les neutrons rapides de la pile de

Châtillon sont évaluées par comparaison avec celle de la réaction ^{35}Cl (n, p) ^{35}S donnée par Hughes (41) ; les résultats trouvés sont :

Tableau XIII

Réactions	σ (approx.)
^{67}Cl (n, p) ^{35}S	16 mb
^{35}Cl (n, α) ^{32}P	1 »
^{71}Br (n, α) ^{76}As	0,001 »
^{127}I (n, p) ^{127}Te	0,006 »
^{127}I (n, α) ^{124}Sb	0,01 »

Ces sections efficaces sont trop faibles pour que la préparation de radioéléments par ces réactions soit intéressante.

En résumé, nous avons mis au point un procédé de séparation de radioéléments artificiels sans entraîneur qui a l'avantage d'être simple et sélectif ; il doit être applicable chaque fois que la réaction nucléaire apporte un changement de numéro atomique (réactions en neutrons rapides et autres particules accélérées).

Enrichissement isotopique par migration dans un solide soumis à un champ électrique. — Le phénomène de diffusion, surtout en phase gazeuse (30) (52), est à la base de nombreux procédés de séparation d'isotopes.

Dans l'état solide, Klemm (54) a observé un enrichissement en ^{63}Cu au cours de la diffusion de Cu_2S dans du sulfure d'argent. Puis Johnson (47) a montré que la vitesse de pénétration des isotopes de Ni dans le cuivre variait comme $1/\sqrt{M}$, M étant la masse atomique.

Dans des expériences (20), effectuées en collaboration avec P. Süe, nous avons cherché à observer un effet isotopique en utilisant les deux isotopes radioactifs du sodium, ^{22}Na et ^{24}Na, de périodes respectives 2,6 ans et 14,8 heures. Le ^{22}Na est obtenu en irradiant du magnésium métallique en deutons, la réaction étant ^{24}Mg (d, α) ^{22}Na ; la cible est dissoute dans l'acide chlorhydrique et le radiosodium est séparé sans entraîneur par électrolyse sur cathode de mercure renouvelée, suivant un procédé mis au point en collaboration avec J. Pauly (18). Le ^{24}Na, d'activité spécifique élevée, est obtenu par irradiation de CO_3Na_2 avec des deutons.

Un mélange des deux isotopes est soumis soit à la diffusion simple, soit à la migration sous l'action d'un champ électrique, dans des cristaux de NaCl et de KCl ; ceux-ci sont ensuite découpés en couches

successives et le rapport $^{22}Na/^{24}Na$ est déterminé dans chacune d'elles en suivant la décroissance de l'activité en fonction du temps. Dans le cas où le solide est soumis à un champ électrique, nous avons pu ainsi observer un enrichissement en ^{22}Na pouvant atteindre 10 à 20 p. 100 pour les couches les plus profondes. Par diffusion simple l'enrichissement n'est pas mesurable.

On peut montrer, en effet, que dans le cas d'une diffusion simple, l'effet isotopique doit être extrêmement faible ; ainsi quand un mélange en proportions égales de deux isotopes A_1 et A_2 est déposé en couche mince à la surface du milieu diffusant, la concentration C de chacun d'eux à la distance x de l'origine, au bout du temps t, est donnée par l'équation classique :

$$C = \frac{Q}{(\pi D_i t)^{1/2}} \exp(-x^2/4D_i t) \qquad i = 1 \text{ ou } 2. \tag{1}$$

La variation du rapport des concentrations en fonction de la pénétration x est donc :

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{D_2}{D_1} \exp(x^2/4D_2 t - x^2/4D_1 t), \tag{2}$$

$$= 1 + x^2/4Dt . \Delta D/D, \tag{3}$$

où D est le coefficient de diffusion moyen et ΔD la différence $D_1 - D_2$. Il apparaît donc que C_1/C_2 ne varie notablement que lorsque $x^2/4Dt$ est grand, c'est-à-dire quand la concentration globale des éléments diffusants $C_1 + C_2$, proportionnelle à exp $(-x^2/4Dt)$, devient très faible ; il est intéressant de remarquer d'ailleurs que l'augmentation de la durée de la diffusion n'améliore en rien la séparation. Ce résultat peut se retrouver intuitivement si l'on remarque que l'enrichissement d'une couche en l'un des isotopes est associé à l'appauvrissement correspondant de la couche précédente, ce qui provoque une diminution du gradient de concentration donc du flux de l'isotope considéré.

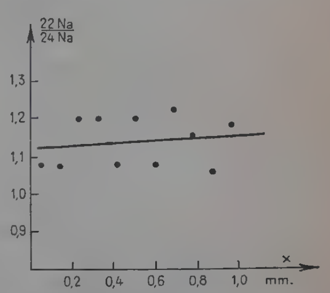


Fig. 23. — Diffusion simple dans ClNa 40 heures, 740° C.

Expérimentalement nous n'avons pas pu observer d'enrichissement par diffusion simple du mélange $^{22}Na + ^{24}Na$ dans des cristaux de chlorure de sodium (fig. 23).

Nous nous sommes alors proposé d'amplifier le phénomène en soumettant le cristal à un champ électrique E. La répartition de A_1 et A_2 est alors donnée par l'intégrale dont nous avons parlé page 984 :

$$C_i = \frac{Q}{(\pi D_i t)^{1/2}} \exp \frac{(x' - E v_i t)^2}{4 D_i t} \qquad i = 1 \text{ ou } 2, \tag{4}$$

et :

$$\frac{C_1}{C_2} = 1 + \frac{(x' - Evt)E\Delta v}{2D} + \frac{(x' - Evt)^2}{4Dt} \cdot \frac{\Delta D}{D}, \tag{5}$$

où v est la mobilité moyenne des deux isotopes et Δv la différence $v_1 - v_2$. Si l'on prend, comme origine des abscisses, la position du maximum de la courbe de répartition ($x = x' - Vt$), l'expression précédente s'écrit :

$$C_1/C_2 = 1 + xE\Delta v/2D + x^2/4Dt \,.\, \Delta D/D. \tag{6}$$

Dans cette expression on retrouve le terme $x^2/4Dt \,.\, \Delta D/D$ de l'expression (3) ; mais il apparaît, en outre, un terme en x dont le coefficient $E\Delta v/2D$ est égal d'après la formule d'Einstein, à $Ee/2kT \,.\, \Delta D/D$ où le rapport e/kT voisin de 3 000 u. é. s. amplifie considérablement le facteur isotopique $\Delta D/D$.

L'influence du champ électrique sur la variation de C_1/C_2 se lit sur l'expression (6) ; en effet, au voisinage de $x = 0$, les termes en x^2 étant négligeables, cette fonction représente une droite dont la pente est proportionnelle à E. Par ailleurs, la durée de la migration intervient indirectement en élargissant par diffusion la courbe de répartition, augmentant ainsi l'écart entre les valeurs extrêmes de C_1/C_2.

Les premières expériences ont été réalisées avec des monocristaux de ClNa de 12 mm de côté et de 3 mm d'épaisseur ; des couches minces de $Cl(^{22}Na + ^{24}Na)$ étant déposées par sublimation sur leur surface, ces cristaux, serrés entre deux électrodes de graphite, dans le dispositif d'acier, sont introduits dans le four électrique maintenu à 750° C et sont soumis pendant 20 heures à une différence de potentiel de 10 V ; ils sont ensuite découpés au microtome en tranches de 0,08 mm.

La détermination du rapport $^{22}Na/^{24}Na$ dans chaque coupe se fait en principe par deux mesures d'activité a et a' effectuées à des instants t et t' distants d'environ 48 heures :

$$\begin{cases} a = \exp(-\lambda t)\,^{24}Na + {}^{22}Na, \\ a' = \exp(-\lambda t')\,^{24}Na + {}^{22}Na. \end{cases}$$

La résolution de ce système conduit aux valeurs de ^{22}Na et ^{24}Na ramenées au temps $t = 0$ choisi arbitrairement comme origine.

En réalité pour diminuer les erreurs statistiques, il a été nécessaire d'effectuer deux séries de quatre mesures ; le système à résoudre est alors :

$$\begin{cases} A = \sum a_i = {}^{24}Na \sum \exp(-\lambda t_i) + 4\,{}^{22}Na, \\ A' = \sum a'_i = {}^{24}Na \sum \exp(-\lambda t'_i) + 4\,{}^{22}Na \end{cases}$$

$$(i = 1, 2, 3, 4).$$

Les courbes obtenues (fig. 24 et 25) représentent pour deux expériences différentes la variation du rapport $^{22}Na/^{24}Na$ en fonction de la distance x à l'anode. Après une seule migration ce rapport varie de 1,2 à 1,7 ; l'interprétation de ce résultat permet d'évaluer par l'équation (6) le rapport $\Delta D/D$ trouvé ainsi égal à 4 p. 100 en accord avec la valeur attendue $1/2 . \Delta M/M$.

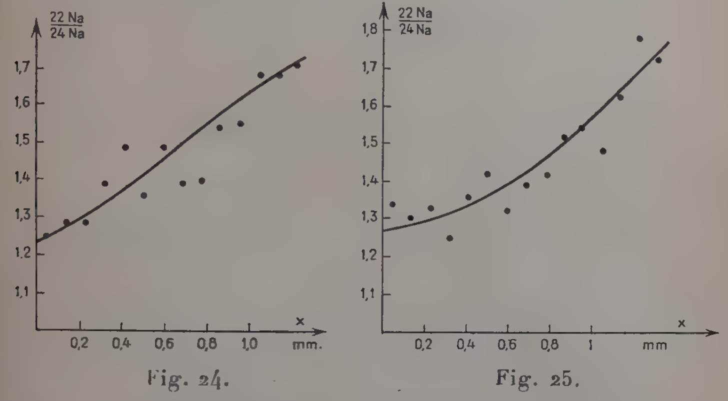


Fig. 24. Fig. 25.

Fig. 24. — Migration dans cristal NaCl 16 V/cm, 17 heures, 750° C.
Fig. 25. — Migration dans cristal NaCl 20 V/cm, 21 heures, 750° C.

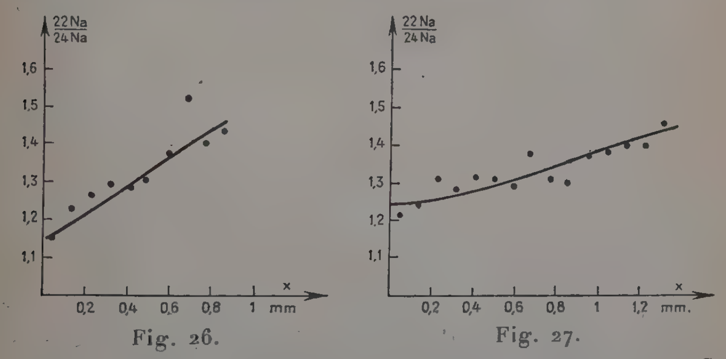


Fig. 26. Fig. 27.

Fig. 26. — Migration dans cristal KCl 32 V/cm, 17 heures, 700° C.
Fig. 27. — Migration dans pastille KCl 32 V/cm, 20 heures, 700° C.

En vue d'une application éventuelle de ce procédé à la séparation d'isotopes, ces expériences ont été reproduites à 700° C en utilisant comme milieu diffusant d'abord un cristal de KCl (fig. 26), puis une pastille de KCl comprimée sous 5 t/cm² (fig. 27) ; dans ce dernier cas, l'enrichissement par unité de parcours est beaucoup plus faible, mais la pénétration est plus profonde que pour le monocristal ; ce résultat est

dû à un élargissement de la courbe de répartition provoqué par une migration intergranulaire moins sélective.

En résumé, nous avons montré la possibilité de séparer des isotopes par migration dans un solide, en soulignant le rôle primordial joué par le champ électrique. Ces résultats doivent être rapprochés des récentes expériences de Klemm (55) qui, par électrolyse de sels fondus constamment régénérés et recyclés, observe dans son compartiment cathodique un enrichissement isotopique important.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Nous avons étudié la diffusion, dans des monocristaux de ClNa, d'ions radioactifs différents par leur masse, leur grosseur, et leur charge.

Dans ces expériences, les radioéléments sont déposés en couche mince sur la surface des cristaux dans lesquels ils pénètrent à des températures voisines de 650° C ; la répartition de l'activité, déterminée en découpant les échantillons au microtome, permet de déduire le coefficient de diffusion D. La variation de D avec la température conduit à l'énergie d'activation W définie par l'équation $D = A \exp(-W/kT)$.

Parallèlement, nous avons cherché, au moyen d'expériences de migration par un champ électrique, à vérifier la formule d'Einstein :

$$v/D = e/kT.$$

L'influence de la masse seule a pu être mise en évidence en utilisant les deux isotopes radioactifs du sodium ^{22}Na et ^{24}Na ; l'effet isotopique observé est très faible et obéit à la loi $D\sqrt{M} = C^{te}$.

Des cations alcalins de différentes grosseurs ont été ensuite étudiés : $^{22}Na^+$, $^{42}K^+$, $^{86}Rb^+$, $^{137}Cs^+$; dans cette suite, la constante de diffusion croît avec le rayon ionique, tandis que les énergies d'activation restent très voisines ; des résultats analogues ont été obtenus avec la série des anions : $^{36}Cl^-$, $^{82}Br^-$ et $^{131}I^-$; ces derniers, quoique plus gros, diffusent notablement moins vite que les alcalins (la règle du rayon ionique ne s'applique donc pas quand on compare un anion à un cation, la diffusion ayant lieu dans deux réseaux distincts) ; en particulier, la mobilité de Cl^- est environ 5 fois plus faible que celle de Na^+, ce qui montre bien que la conductibilité électrique de NaCl est essentiellement cationique. Pour tous ces ions les coefficients de diffusion sont d'un ordre de grandeur voisin ; en outre, la formule d'Einstein se vérifie régulièrement ; il semble donc que le processus élémentaire de diffusion soit le même pour tous, nous pensons à un mécanisme classique par lacunes.

Le cas des ions multivalents $^{65}Zn^{++}$, $^{55}Fe^{+++}$, $^{90}Sr^{++}$, $^{90}Y^{+++}$ a été

ensuite examiné ; ces derniers ont une énergie d'activation faible et une mobilité dans le champ électrique environ 10 fois plus petite que celle prévue par la formule d'Einstein. Ces traits sont caractéristiques du mécanisme de Johnson à savoir que chaque ion reste associé à une lacune ; celle-ci d'ailleurs prend naissance dès l'introduction de l'ion multivalent dans le réseau.

Par ailleurs, le cas particulier du ^{32}P et du ^{35}S a été examiné ; ces deux radioéléments sont formés uniformément dans la masse du cristal de ClNa par irradiation aux neutrons rapides et nous avons observé qu'ils diffusent vers la surface par simple élévation de la température. Soumis à un champ électrique, le ^{35}S émigre légèrement vers l'anode, ce qui indique une charge négative, mais le rapport v/D mesuré est environ égal à $1/10\ e/kT$; cette analogie avec les cations multivalents fait penser qu'il s'agit de l'ion S^{--}, hypothèse en accord avec des résultats de Koski.

Enfin, des applications susceptibles d'être utilisées en chimie nucléaire ont été trouvées :

Une méthode très simple de séparation du ^{35}S sans entraîneur a été mise au point : du ClNa pur, fondu et broyé est irradié aux neutrons ; le ^{35}S est extrait à l'état pur par simple chauffage de la poudre à 720° C dans un courant d'hydrogène ; en une demi-heure le rendement atteint 95 p. 100. La source ainsi obtenue est exempte de ^{32}P à 1/10000 près ; le NaCl entraîné est inférieur à 10^{-7} g.

La possibilité de séparer des isotopes par diffusion dans un solide a été étudiée au moyen de ^{22}Na et de ^{24}Na ; cette analyse a montré que la présence d'un champ électrique améliore considérablement la séparation ; un enrichissement en ^{22}Na de 10 à 20 p. 100 a été ainsi observé pour une migration de 1 mm dans du NaCl ou du KCl solide. Ce résultat a été acquis avec des cristaux très petits ($1 \times 1 \times 0,25$ cm) et il faut noter que l'influence des dimensions du milieu diffusant est double : d'abord l'augmentation de la surface permet de traiter des quantités de matière plus grandes, en outre, l'augmentation de l'épaisseur permet un parcours plus long, donc une séparation meilleure.

(Laboratoire de Chimie nucléaire du Collège de France, Paris)

BIBLIOGRAPHIE

1. R. M. Barrer. — *Diffusion in and through solids*, Cambridge Univ. Press, London, 1941.
2. J. Bénard — *Semaine d'étude de la physique des métaux*, Conservatoire des Arts et Métiers, Paris, 1938, 53.
3. J. Bénard. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1951, 295.
4. J. Bénard. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1949, D **89**.
5. Bernal. — *Int. Conf. Phys.*, 1934, **2**, 119.
6. R. T. Birge. — *Am. J. Phys.*, 1945, **13**, 63.
7. Birchenall et R. Mehl. — *Trans. AIMME*, 1947, **171**, 143.
8. M. Born et J. Mayer. — *Z. Phys.*, 1932, **75**, 1.
9. Braunbek. — *Z. Phys.*, 1927, **44**, 684.
10. R. Caillat et P. Süe. — *C. R.*, 1950, **230**, 1666.
11. G. Charpak et M. Chemla. — *J. Phys. Rad.*, 1954, **15**, 490.
12. M. Chemla. — *C. R.*, 1951, **232**, 1553.
13. M. Chemla. — *C. R.*, 1951, **232**, 2424.
14. M. Chemla. — *C. R.*, 1952, **234**, 2064.
15. M. Chemla. — *C. R.*, 1952, **234**, 2601.
16. M. Chemla. — *C. R.*, 1953, **236**, 484.
17. M. Chemla. — *C. R.*, 1954, **238**, 82.
18. M. Chemla et J. Pauly. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1953, 432.
19. M. Chemla et P. Süe. — *C. R.*, 1951, **233**, 247.
20. M. Chemla et P. Süe. — *C. R.*, 1953, **236**, 2397.
21. M. Chemla et P. Süe. — *C. R.*, 1954, **238**, 1502.
22. A. Coehn et K. Sperling. — *Z. Phys.*, 1933, **83**, 291.
23. Croatto et Maddock. — *J. Chem. Soc.*, 1949, Suppl. Iss., n° 2, 351.
24. Diergarten. — *Metal Progress*, 1936, 64.
25. Dienes. — *J. Chem. Phys*, 1948, **16**, 620.
26. G. F. Drukarev. — *Doklady Akad. Nauk*, S. S. S. R., 1946, **52**, 215.
27. Dushman et Langmuir. — *Phys. Rev.*, 1922, **20**, 113.
28. A. Einstein. — *Ann. Phys.*, Lpz., 1905, **17**, 549.
29. Etzel et R. Maurer. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1003.
30. A. Farkas. — *Trans. Farad. Soc.*, 1936, **32**, 1667.
31. P. J. Fensham. — *Aust. J. Research*, 1950, A **3**, 91.
32. S. Floberg, A. Klemm et C. Lang. — *Z. Naturfors.*, 1953, **8***a*, 562.
33. Frenkel. — *Z. Physik*, 1926, **35**, 652.
34. V. Goldschmidt. — *Trans. Farad. Soc.*, 1929, **25**, 253.
35. M. Haïssinsky et D. Peschanski. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 191.
36. Von Hevesy. — *Trans. Farad. Soc.*, 1938, **34**, 841.
37. G. von Hevesy. — *Z. Elektrochem.*, 1933, **39**, 490 ; G. von Hevesy et W. Seith. — *Z. Elektrochem.*, 1931, **37**, 528.
38. G. von Hevesy, W. Seith et Keil. — *Z. Physik*, 1932, **79**, 19.
39. T. P. Hoar et L. E. Price. — *Trans. Farad. Soc*, 1938, **34**, 867.
40. R. C. Hoffman et D. Turnbull. — *J. Applied Phys.*, 1951, **22**, 634.
41. D. J. Hughes. — *Pile neutron research*, Addison Wesley Publishing Co., Cambridge, Mass., 1953.
42. F. Hund. — *Z. Elektrochem.*, 1951, **55**, 363.

43. Huntington et F. Seitz. — *Phys. Rev.*, 1942, **61**, 315.
44. J. C. Hutter. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1951, D 45.
45. G. Jander, C. Blohm et B. Guttner. — *Z. Anorg. Chem.*, 1949, **258**, 205.
46. Johnson. — *J. Appl. Phys.*, 1941, 302.
47. Johnson. — *Metals Technology*, 1946, T. P. 2007.
48. W. Jost. — *Diffusion in solids, liquids, gases*, Acad. Press Inc. Publishers, New York, 1952.
49. W. Jost. — *Trans. Farad. Soc.*, 1938, **34**, 860.
50. W. Jost. — *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 466.
51. W. Jost et Nehlep. — *Z. Phys. Chem.*, 1936, B **32**, 1.
52. R. Jouan. — *J Phys. Rad.*, 1936, **7**, 101.
53. Kelting et H. Witt. — *Z. Phys.*, 1949, **126**, 697.
54. A. Klemm. — *Z. Phys. Chem.*, 1943, B **193**, 29.
55. A. Klemm. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, C 18 ; A. Klemm. — *Z. Naturfors*, 1953, **8*a***, 397.
56. W. S. Koski. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 4042.
57. M. S. Kosman et S. L. Rappoport. — *J. Exptl. Theoret. Phys. S. S. S. R.*, 1947, **17**, 460.
58. P. Laurent. — *Semaine d'étude de la physique des métaux*, Conservatoire des Arts et Métiers, Paris, 1938.
59. W. Lehfeldt. — *Z. Physik*, 1933, **85**, 717.
60. W. F. Libby. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2523.
61. D. Mapother, N. Crook et R. Maurer. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1231 ; D. Mapother. — *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 1231.
62. E. Magdelung. — *Phys. Zts.*, 1918, **19**, 524.
63. R. Mehl. — *Trans. AIMME*, 1936, **122**, 11.
64. W. F. Moore et B. Selikson. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1539.
65. N. F. Mott et M. J. Littleton. — *Trans. Farad. Soc.*, 1938, **34**, 485.
66. N. F. Mott. — *J. Chim. Phys.*, 1947, **44**, 172.
67. A. N. Murin et B. Lurié. — *Dok. Akad. Nauk*, S. S. S. R., 1950, **73**, 933 ; A. N. Murin et Y. Tauch. — *Dok. Akad. Nauk*, S. S. S. R., 1951, **80**, 579.
68. N. H. Nachtrieb, E. Catalano et J. A. Weil. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1185.
69. N. B. Pilling et Bedworth. — *J. Inst. Metals*, 1933, **29**, 529.
70. H. Reinhold et H. Möhring. — *Z. Phys. Chem.*, 1937, B **38**, 221.
71. F. N. Rhines et R. Mehl. — *Trans. AIMME*, 1938, **128**, 185.
72. W. Schottky. — *Z. Phys. Chem.*, 1935, B **29**, 335.
73. W. Seith. — *Z. Elektrochem.*, 1933, **39**, 538.
74. W. Seith. — *Z. Elektrochem.*, 1935, **41**, 872.
75. W. Seith et E. Peretti. — *Z. Elektrochem.*, 1936, **42**, 570.
76. F. Seitz. — *Modern Theory of Solids*, Mc Graw Hill Book Co., Inc., New York, 1940.
77. F. Seitz. — *Rev. Mod. Phys.*, 1946, **18**, 384.
78. F. Seitz. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 134.
79. W. Shockley. — *Imperfections in nearly perfect crystals*, 1952, 289, J. Wiley and Sons Inc., New York.
80. L. Slifkin, D. Lazarus et T. Tomisuka. — *J. Appl. Phys.*, 1952, **23**, 1405.

81. A. Smekal. — *Phys. Zts.*, 1934, **35**, 643.
82. O. Stern cité par F. Seitz. — *Rev. Mod. Phys.*, 1946, **18**, 405.
83. J. Stiegman, W. Shockley et F. C. Nix. — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 13.
84. G. Tamman et G. Veszi. — *Z. Anorg. Chem.*, 1926, **150**, 355.
85. C. Tubandt. — *Z. Elektrochem.*, 1933, **39**, 500.
86. C. Tubandt, H. Reinhold et W. Jost. — *Z. Anorg. Chem.*, 1928, **177**, 253.
87. C. Wagner. — *Z. Phys. Chem.*, 1931, B **11**, 139.
88. C. Wagner. — *Z. Phys. Chem.*, 1933, B **21**, 42.
89. C. Wagner. — *Z. Phys. Chem.*, 1935, B **38**, 325.
90. C. Wagner. — *Trans. Farad. Soc.*, 1938, **34**, 851.
91. C. Wagner et K. Grünewald. — *Z. Phys. Chem.*, 1938, B **40**, 455.
92. C. Wagner et Hantelman. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 72.
93. G. Willie. — *Proc. Phys. Soc. London*, 1947, **59**, 694.
94. H. Witt. — *Z. Physik*, 1953, **134**, 117.

ENTRAINEMENT D'IMPURETÉS LORS DE LA CRISTALLISATION (1)

Par Jules PAULY

SOMMAIRE

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences, soutenue le 12 juin 1954.

INTRODUCTION

La préparation des corps purs est un des principaux objectifs de la chimie ; son importance s'est accrue depuis qu'on sait que certaines propriétés, mécaniques, électriques et autres, varient énormément avec des traces de substances étrangères. Ainsi, le germanium, utilisé pour les transistors, a été purifié jusqu'à des teneurs de 10^{-6} p. 100 en certains éléments, et de l'aluminium à 99,999 p. 100 a pu être obtenu récemment.

D'autre part, les substances utilisées en chimie nucléaire doivent être fréquemment préparées à l'état très pur. Ainsi, des faibles quantités de corps étrangers contenus dans les échantillons soumis à l'irradiation peuvent donner des radioéléments gênants. La purification doit être encore plus poussée pour les substances (graphite, uranium...) utilisées dans les piles atomiques, car de nombreux éléments étrangers absorbant très fortement les neutrons risquent d'interrompre la réaction en chaîne. Ainsi, les chimistes qui travaillent dans le domaine de l'énergie atomique doivent tenir compte d'une notion nouvelle qu'ils appellent, dans le langage du laboratoire, la « pureté nucléaire ».

Pour ces raisons, il est intéressant de suivre, au cours de la préparation des cristaux, l'entraînement des corps étrangers présents en très faible proportion dans la solution ou dans le liquide fondu. Avant la découverte de la radioactivité artificielle, ces recherches étaient délicates, car les analyses chimiques ne permettent que difficilement de sui-

vre de faibles quantités de matières. Aussi les auteurs étaient-ils en désaccord sur les procédés à utiliser pour obtenir des cristaux purs.

Au cours des années 1930-1940, de nombreux chercheurs, comme O. Hahn (13) en Allemagne et B. Goldschmidt (11) en France, ont étudié l'entraînement de substances étrangères par les cristaux en se servant des radioéléments naturels comme indicateurs. Peu d'expériences ont été faites après la découverte des radioéléments artificiels. De ce fait les données expérimentales accumulées jusqu'à présent sont incomplètes ; en effet, l'entraînement n'était observable que pour les éléments lourds naturellement radioactifs (par exemple Ra et les isotopes du plomb), aussi l'impureté utilisée avait presque toujours une masse atomique supérieure à celle du corps entraîneur.

D'autre part, les travaux antérieurs portent surtout sur des fixations importantes d'impuretés qui ont été mises en évidence en suivant les variations de la radioactivité de la solution pendant la cristallisation. Ce procédé n'est plus applicable, si les teneurs en impuretés dans la phase solide sont faibles : dans ce cas il faut analyser les cristaux, méthode difficile à réaliser, car la radioactivité fixée dans le réseau est masquée par celle qui est en surface, provenant de l'adsorption ou de l'occlusion d'eau-mère.

Il nous a paru intéressant de rechercher les impuretés dans les cristaux, en fonction de la composition de la phase liquide, en utilisant les éléments radioactifs artificiels. Cette méthode étant très sensible, il nous a été possible de doser des quantités de matière extrêmement faibles. La teneur en impureté est suivie en construisant les courbes donnant la distribution spatiale du radioélément ; on peut ainsi distinguer la fixation en surface et l'incorporation à l'intérieur des cristaux. Les résultats obtenus sont utilisés dans un cas pour étudier l'influence de l'entraînement d'un élément au cours de dosages radiochimiques et pour évaluer la masse d'isotope inactif accompagnant les radioéléments isolés sans entraîneur.

Les expériences que nous avons réalisées peuvent être divisées en deux parties :

Dans le premier chapitre l'entraînement est étudié pour des cristaux de NO_3K produits dans des solutions contenant des ions étrangers : cations mono- et polyvalents et anions de structure différente. La distribution de l'impureté est suivie en fonction de la grosseur, de la charge et de la constitution des ions.

D'autre part, des cristaux de NO_3K ont été préparés, selon le procédé de Bridgman, en phase fondue, en présence d'impuretés (chapitre II). Il a été ainsi possible de suivre la fixation d'impuretés pour les nitrates de Na, Rb, Cs et Sr. Pour quelques-uns de ces systèmes le solidus est construit.

CHAPITRE PREMIER

Entraînement d'impuretés par le nitrate de potassium cristallisé en solution.

Dans cette première partie expérimentale nous étudierons, sur du nitrate de potassium obtenu par cristallisation dans l'eau [1], l'entraînement d'ions étrangers en fonction de leur grosseur, de leur charge et de leur constitution.

Nous décrivons d'abord les propriétés de NO_3K qui nous sont utiles et celles des radioisotopes utilisés. La préparation des cristaux, leur dissolution progressive et la mesure de la répartition de l'activité sont ensuite détaillées. Les résultats obtenus sont interprétés en tenant compte des propriétés des corps dissous et finalement une expérience annexe, une application à l'analyse, sera exposée.

Propriétés du nitrate de potassium. — A la température ordinaire, le nitrate de potassium cristallise sous une forme orthorhombique dont la structure est identique à celle de l'aragonite. Le réseau se compose des groupes NO_3 séparant des plans formés par les ions K^+. A partir de 127° et jusqu'au point de fusion NO_3K est rhomboédrique. Une forme stable à haute pression a été mise en évidence par Bridgman (3) ; elle est rhomboédrique elle aussi, et son réseau a une constitution analogue à celle de ClCs.

La variété orthorhombique donne des cristaux présentant les combinaisons de faces $mg^1b^{1/2}e^1$ ou $mg^1e^{1/2}e^1e^2$ avec souvent la mâcle de l'aragonite.

Buckley a décrit une propriété intéressante de l'aragonite (6) : cette variété de CO_3Ca entraîne fréquemment des impuretés qui peuvent empêcher sa transformation en calcite. Il semble que la variété orthorhombique ait un réseau assez lâche pouvant incorporer des impuretés et la stabiliser ainsi ; la calcite par contre est presque toujours pure. NO_3K existant sous des formes analogues à celles de CO_3Ca peut sans doute présenter des propriétés identiques.

Retgers (28) a mesuré l'entraînement des ions Ag^+ et Na^+ dans NO_3K par des déterminations de densité et des procédés de microanalyse. Cet auteur a préparé des cristaux par dissolution fractionnée : pour cela,

(1) Dans un essai nous avons qualitativement examiné l'influence de la nature du solvant. Sur des cristaux de NO_3K formés, en présence d'ions Cs^+ radioactifs, dans une solution contenant 40 p. 100 en poids d'acétone, l'entraînement est le même qu'en solution aqueuse.

ils sont plongés dans l'eau qui attaque d'abord les parties impures contenant des occlusions.

La courbe de solubilité de NO_3K dans l'eau, donnée par Berkeley (2), nous a été d'une grande utilité pour suivre la croissance des cristaux. Afin de dissoudre des quantités très faibles de NO_3K la solubilité dans des mélanges eau-acétone a dû être déterminée, car les mesures anciennes s'appliquent seulement à la température de 40° C (1).

Dans ce but, des mélanges sont réalisés en introduisant dans des tubes à essai une pincée du sel à étudier et des volumes connus d'eau et d'acétone (environ 50 cm³). La composition du solvant est calculée en pour 100 en poids à l'aide des densités des deux constituants. Les tubes sont bouchés, pesés et agités pendant 48 heures dans un thermostat réglé à 25°. Finalement une partie du liquide surnageant est versée dans un ballon, distillée, et le sel restant est pesé. Une seconde pesée des tubes permet de déduire la masse de solvant prélevé.

Les résultats obtenus pour NO_3K et NO_3Na sont représentés en figure 1. La solubilité, d'abord pratiquement nulle pour l'acétone pure, augmente de plus en plus rapidement avec la teneur en eau.

Les réactifs utilisés. — Les produits chimiques utilisés étaient en général des produits pour analyse Prolabo.

Le tableau I donne la liste des isotopes radioactifs employés pour suivre les ions étrangers.

Diverses préparations ont été faites pour amener les radioéléments à un état chimique convenable.

Ainsi, afin d'éviter l'introduction d'ions Cl^- dans les cristaux de NO_3K, les chlorures de Cs, Sr, Ce sont transformés en nitrates en les traitant à plusieurs reprises avec de l'acide nitrique concentré qui est ensuite évaporé.

Les carbonates de Rb et de K sont neutralisés par NO_3H. L'argent métallique irradié est solubilisé par attaque à NO_3H, le nitrate obtenu est conservé à l'obscurité pour éviter sa décomposition.

IO_3K a été préparé en partant de IK. Le principe de la méthode utilisée a été décrit par L. Henry (15). Du chlore passant dans une solution de IK libère de l'iode, d'après la réaction :

Fig. 1.

(I) $$2IK + Cl_2 = I_2 + 2ClK,$$

puis l'oxydation se poursuivant, il se forme de l'acide iodique :

(II) $$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2IO_3H + 10ClH.$$

La solution est additionnée de ClO_3H, afin de détruire le ClH formé, qui, pendant la concentration, donnerait la réaction inverse de (II), elle est alors évaporée. L'acide chlorique utilisé est obtenu par action

TABLEAU I

Ion	Radio-isotope	Période	Préparation
			A. — *Produits de fission.*
Cs^+	^{137}Cs	33 ans	Fourni par le C. E. A. sous forme de chlorure sans entraîneur.
Sr^{++}	^{89}Sr	53 j	Fourni par le C. E. A. sous forme de chlorure sans entraîneur.
Ce^{+++}	^{141}Ce	275 j	Fourni par le C. E. A. sous forme de chlorure sans entraîneur.
IO_3^-	^{131}I	8 j	Fourni par le C. E. A. sous forme de IK.
			B. — *Réactions* n, γ.
Na^+	^{24}Na	14,9 h	Irradiation de NO_3Na à la pile de Châtillon.
K^+	^{42}K	12,4 h	Irradiation de NO_3K à la pile de Châtillon.
Rb^+	^{86}Rb	19,5 j	Irradiation de CO_3Rb_2 à la pile de Châtillon.
Ag^+	^{110}Ag	270 j	Fourni par Harwell sous forme métallique.
			C. — *Réactions* n, p.
SO_4^{--}	^{35}S	87,1 j	Fourni par Harwell sous forme SO_4H_2.
			D. — *Réactions* d, α.
Na^+	^{22}Na	2,6 ans	Irradiation de Mg au cyclotron du Collège de France.

de SO_4H_2 dilué, en quantité calculée, sur $(ClO_3)_2Ba$, H_2O ; le SO_4Ba produit étant éliminé par filtration sur une plaque de verre frittée.

La solution de IK actif contenant 6 mg d'entraîneur est introduite dans le ballon où elle est soumise à un courant de chlore. A la suite de la libération d'iode, il se produit d'abord une coloration jaune, qui disparaît, à mesure que l'oxydation se poursuit. A ce moment ClO_3H est ajouté, puis la solution active de IO_3K est évaporée à sec en évitant toute surchauffe. Le sel obtenu est repris par l'eau. Quelques gouttes sont analysées : elles contiennent la quasi-totalité de l'iode à l'état d'iodate.

Séparation de ^{22}Na *de sa cible de magnésium.* — L'isotope de sodium ^{22}Na est un indicateur commode, car sa période est longue (2, 6 ans) et ses β^+ sont assez énergiques pour pouvoir être mesurés

commodément. Il peut être obtenu à l'état de traceur par la réaction $^{24}Mg(d, \alpha)^{22}Na$. Dans nos premières expériences, le sodium a été séparé du magnésium en précipitant ce dernier à l'état de carbonate par la méthode de Schaffgott.

Ce mode opératoire n'éliminant pas complètement le magnésium, nous avons mis au point en collaboration avec M. Chemla (9) une nouvelle méthode de séparation des deux cations. La cible de Mg après irradiation au cyclotron est attaquée à HCl, et la solution obtenue soumise à l'électrolyse sur cathode de mercure renouvelée ; seul le sodium peut donner un amalgame qui est dissous par le mercure et ensuite décomposé par l'eau. Le radioisotope ^{22}Na ainsi isolé avec un rendement de 95 p. 100 est beaucoup plus pur que celui obtenu précédemment.

La préparation des cristaux. — Les cristaux sont préparés en refroidissant des solutions saturées de NO_3K additionnées d'indicateur radioactif et de quantités variables d'ions inactifs qui constituent l'impureté. Le rapport :

$$R_0 = \frac{\text{masse d'impureté}}{\text{masse de nitrate}}$$

peut varier entre de larges limites. La concentration initiale de NO_3K choisie est en général de 50 g de sel pour 100 g d'eau ; elle correspond à une température de saturation de 32°5. Le refroidissement est conduit de plusieurs façons selon la grosseur et la perfection des cristaux que l'on désire obtenir.

1) *Petits cristaux.* — La solution initiale contenue dans un bécher est agitée violemment par une tige de verre terminée par deux palettes et mue par un moteur tournant à environ 1 800 tours par minute, tandis que la paroi du récipient est refroidie par un courant d'eau. Après 10 minutes de fonctionnement le dispositif est démonté, et les cristaux obtenus sont essorés sur un filtre en verre fritté.

Plusieurs expériences préliminaires ont permis de déterminer la grosseur des cristaux. Après filtration, la poudre formée de petits grains de NO_3K est lavée à l'acétone et séchée. Pendant cette dernière opération, par suite de l'évaporation de restes d'eau-mère occluse, les petits cristaux se soudent entre eux et donnent une masse friable qui est réduite en poudre par un léger frottement entre deux feuilles de papier-filtre. Le sel est passé ensuite dans une série de tamis.

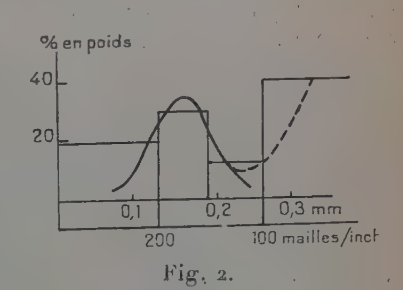


Fig. 2.

La figure 2 donne l'importance en pour 100 de poids des diverses frac-

ions qui peuvent être, au moins pour les faibles grosseurs de grains, représentées par une courbe en cloche. Le nombre de cristaux plus grands que 0,25 mm est pourtant anormalement élevé : ce résultat peut être interprété par l'accolement de plusieurs grains. Des observations microscopiques faites pendant les divers stades de l'expérience montrent que cette agglomération a lieu pendant le séchage.

2) *Cristaux de grosseur moyenne.* — Beaucoup d'expériences ont été faites en refroidissant à l'air, sans agitation, le ballon contenant la solution saturée. Des cristaux de grandeur moyenne sont obtenus : ils ont la forme d'aiguilles longues de 1 à 2 cm et épaisses d'environ

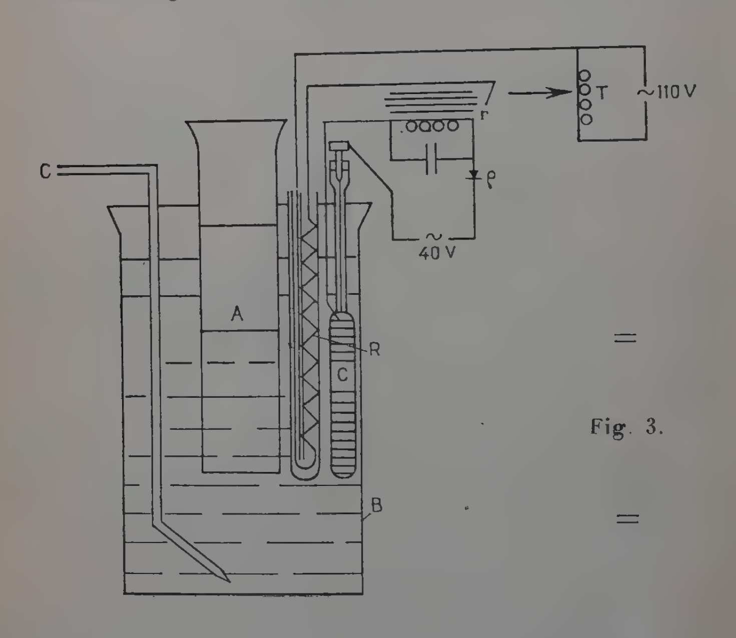


Fig. 3.

1 mm. Ils contiennent peu d'occlusions d'eau-mère et conviennent bien de ce fait à l'étude de l'entraînement, d'autant plus que la dissolution par couches successives est plus facile que pour les petits cristaux.

3) *Gros cristaux.* — Les gros cristaux sont préparés par refroidissement lent. La solution saturée dans laquelle on a introduit un germe est immergée dans un Dewar rempli d'eau et fermé hermétiquement par un bouchon. L'ensemble est abandonné pendant 3 jours, puis la solution est sortie du dispositif et décantée. Les cristaux obtenus ont des dimensions de l'ordre de 1 × 0,5 × 0,5 cm. Ils sont en général mâclés et contiennent souvent des occlusions.

La formation de ces imperfections peut être expliquée en suivant la vitesse de refroissement en fonction du temps : la perte de chaleur étant

proportionnelle à la différence entre la température de l'eau du Dewar et la température extérieure, la vitesse de refroidissement sera grande au début de la cristallisation. Il y aura en ce moment un dépôt rapide de matière sur un germe dont la surface est encore petite.

Afin d'améliorer les résultats, nous avons essayé de ralentir le refroidissement au début de la cristallisation. Pour cela, une résistance chauffante est placée dans l'eau qui entoure le récipient contenant la solution de NO_3K.

La figure 3 montre le dispositif utilisé. La solution saturée contenue dans le tube central (A) est entourée d'un grand bécher rempli d'environ 1 litre d'eau agitée bulle à bulle par l'air comprimé arrivant en (*c*), afin d'homogénéiser la température. Le chauffage est réalisé par une résistance (R) alimentée par un auto-transformateur (T) sous une tension pouvant varier de façon continue. Ce premier circuit peut être coupé par un relais (*r*) actionné par du courant continu provenant du redresseur (ρ) et mis en série avec une cellule thermostatique (C). Ainsi, si l'eau du bécher approche de la température de saturation de la solution de NO_3K, la dilatation du mercure contenu dans C établit le courant passant par la bobine du relais ; ce dernier attire son noyau de fer et interrompt le chauffage.

Ce dispositif est réglé pour ne pas dépasser la température correspondant à la saturation de la solution de NO_3K. De ce fait, le germe contenu dans A ne sera jamais dissous. La tension de chauffage est abaissée tous les jours de 1 à 2 V à l'aide de T, de façon à avoir au début un refroidissement très lent.

Des cristaux qui conviennent assez bien, ne contenant que peu d'inclusions, sont obtenus pour une croissance durant environ 15 jours. Ils sont assez dissymétriques, car pendant la formation ils reposaient sur le fond du récipient A. En général, nous choisissons, parmi la dizaine de cristaux formés pendant une opération, un individu bien transparent dont le poids est voisin du gramme.

La fixation d'impuretés à la surface des cristaux. — Lors de l'incorporation de faibles quantités de matière, la fixation superficielle, par adsorption ou occlusion d'eau-mère entre les cristaux, peut devenir très gênante. Ces impuretés fixées en périphérie doivent être enlevées par un grand nombre de lavages, nécessitant un important volume de liquide, tout en évitant de dissoudre la totalité du sel entraîneur.

Deux procédés différents ont permis d'obtenir ce résultat : 1° Les cristaux sont dissous progressivement par un grand volume de liquide et les diverses fractions sont analysées. En employant de l'acétone contenant une faible proportion d'eau, ou d'autres solvants lents (alcool...) il est possible d'enlever la totalité de l'impureté fixée en surface avant dissolution complète du sel. Le résidu est ensuite analysé, et l'incorporation est mesurée. La réalisation pratique de cette méthode

nous a amené à dissoudre les cristaux par couches successives et à construire les courbes de distribution.

2° Le sel est lavé à plusieurs reprises avec une solution saturée de NO_3K qui est sans action sur les cristaux, mais qui dissout les ions étrangers.

Dans une expérience préliminaire (21) des gros cristaux contenant un mélange de $(NO_3)_2Sr$ et de radiostrontium d'activité spécifique connue ($R_0 = 10^{-3}$) sont agités pendant une demi-heure avec un volume $V = 3$ cm³ de solution saturée. Le liquide est décanté et son activité permet de déduire la masse ε_i de $(NO_3)_2(Sr + Sr^*)$ enlevée pendant cette première extraction. Les cristaux sont encore lavés deux fois avec 2 cm³ de solution saturée, les eaux de lavage étant rejetées. Cette suite d'opérations est répétée neuf fois.

Les résultats donnant les ε_i en fonction du nombre de lavages i sont interprétés en supposant qu'après la n^{ieme} opération il reste une quantité $E(i)$ de $(NO_3)_2Sr$ à la surface des cristaux. Ces derniers sont alors en contact avec une solution qui a enlevé du nitrate de strontium de façon à être à la concentration $c\ (i)$. Admettons qu'à l'équilibre il existe une relation linéaire entre ces deux grandeurs : $E(i) = vc(i)$, avec $E(i - 1) - E(i) = Vc(i)$. La théorie classique des lavages des précipités s'applique et l'on déduit la loi $\varepsilon_i = E(i - 1) - E(i) = E_0(1 - \alpha)\alpha^{i-1}$ avec $\alpha = \frac{v}{v + V}$ (3) et E_0 : entraînement initial.

Sur la figure 4, log ε_i a été représenté en fonction de i. La courbe obtenue est rectiligne, ce qui confirme le mécanisme proposé basé sur la théorie du lavage des précipités.

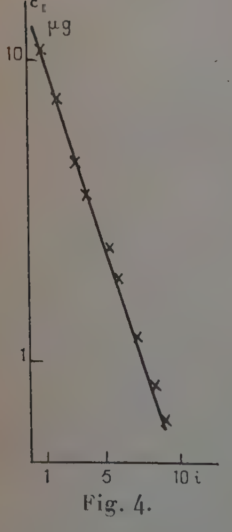


Fig. 4.

Une autre expérience, réalisée en collaboration avec M. Süe (26) a permis de déterminer l'entraînement global qui est la somme de la fixation en surface et de l'entraînement à l'intérieur du réseau. Des gros cristaux sont produits en refroidissant lentement de 32° à 18° des solutions saturées contenant 6 g de NO_3K et des quantités variables de $(NO_3)_2Sr$ et d'indicateur radioactif. Ils sont ensuite essorés et séchés, puis l'activité de la poudre obtenue par broyage est mesurée.

Pour préparer des microcristaux, des solutions de NO_3K saturées à 15° sont refroidies dans la glace avec une agitation énergique. L'activité entraînée par le sel est déterminée comme précédemment et elle est exprimée en microgrammes de $(NO_3)_2(Sr + Sr^*)$ par gramme de NO_3K.

Les résultats sont représentés par la courbe (fig. 5) où l'entraînement est indiqué en fonction des rapports

$R_0 = (NO_3)_2Sr/NO_3K$ de la solution initiale. La fixation de Sr identique pour les gros et les petits cristaux varie linéairement avec R_0. Nous pouvons signaler dès maintement que ce résultat est général. Il met d'accord les divers auteurs qui prétendaient que, pour obtenir des corps purs, il fallait préparer soit des gros, soit des petits cristaux.

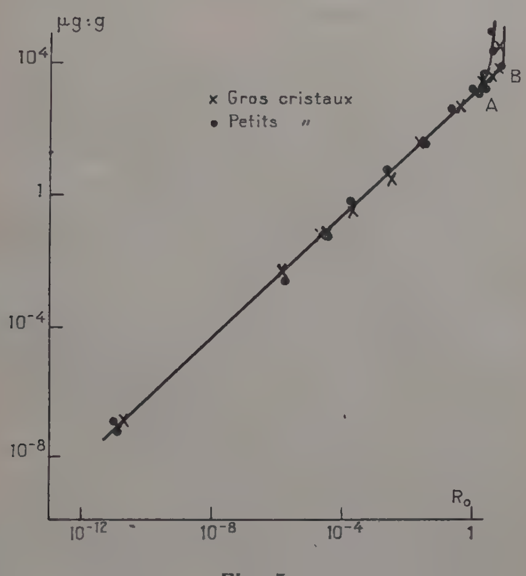


Fig. 5.

Une expérience a été réalisée en employant comme impureté du radiostrontium à l'état de traceur sans ajouter de Sr inactif comme entraîneur. La masse de Sr a été calculée par le rayonnement émis : 1 curie de ^{89}Sr correspond à une masse d'environ 30 microgrammes. Dans une expérience nous avons utilisé 8 microcuries de ^{89}Sr et 50 g de NO_3K ; le rapport R_0 qui peut être déduit est égal à 10^{-11}. Cette façon d'opérer risque de ne pas être exacte, comme l'a fait remarquer M. Joliot, car il est impossible de savoir, si la source elle-même et les réactifs employés, l'eau, le NO_3K, sont exempts de très faibles quantités de Sr inactif. Cette incertitude nous fait admettre que le point correspondant à $R_0 = 10^{-11}$ peut être décalé du côté des R_0 élevés. D'ailleurs, cette restriction ne limite pas la signification de la courbe pour les concentrations plus importantes.

A l'extrémité de la courbe, deux points angulaires A et B correspondent l'un aux petits, et l'autre aux gros cristaux. Ils représentent l'apparition d'une phase nouvelle, le nitrate de strontium qui a lieu à des

R_0 différents, car dans nos expériences, le refroidissement n'était pas identique pour les deux sortes de cristaux.

Etude de l'incorporation par dissolution progressive. — Le procédé de dissolution fractionnée a été utilisé d'abord par Retgers (28) afin d'éliminer les régions imparfaites des cristaux. Nous avons essayé de le perfectionner et de l'utiliser pour construire les courbes de distribution.

Les premiers essais (20) sont faits avec du NO_3K contenant Sr comme impureté. Des gros cristaux (masse totale : 17 g) sont agités avec 3 cm³ d'eau pendant une demi-heure ; après avoir décanté la solution, ils sont lavés à deux reprises avec 2 cm³ de liquide. Cette opération est répétée 8 à 10 fois jusqu'à dissolution complète du sel. Les solutions obtenues, additionnées des eaux de lavage, sont recueillies séparément et évaporées. L'activité de chacune des fractions déterminée au compteur, permet de construire la courbe de distribution donnant la masse de $(NO_3)_2(Sr + Sr^*)$ entraînée (e) en fonction de la distance (d) au centre du cristal assimilé à une sphère de rayon égal à 10.

Les distributions obtenues pour divers rapports R_0 de la solution initiale montrent que du centre à la périphérie l'entraînement est constant et faible sur environ les deux tiers du rayon. Dans le dernier tiers, la teneur en impureté s'accroît très vite à mesure qu'on s'approche de la surface.

Dans les mêmes conditions, l'influence du rapport R_0 a été étudiée. Il a été possible de montrer que la forme des courbes de distribution reste la même et que, pour une valeur de d donnée, l'entraînement est proportionnel à la concentration initiale de la solution. Ainsi, au centre du cristal, il tend vers une valeur e_0 donnée par la loi définissant le coefficient de fractionnement :

$e_0 = k_{(NO_3)_2Sr} R_0$ avec $k_{(NO_3)_2Sr}$: coefficient de fractionnement
et :
R_0 = masse d'impureté/masse NO_3K en solution. (4)

L'augmentation de la teneur en Sr près de la surface étant très importante, nous avons vérifié que la distribution mesurée n'était pas due à la pénétration de l'impureté lors des dissolutions successives. Pour cela, des gros cristaux de NO_3K purs sont mis pendant une demi-heure en contact avec une eau-mère active, et la distribution est mesurée comme précédemment. Dans ces conditions, l'impureté pénètre notablement dans la zone périphérique, mais elle n'atteint pas le centre du cristal. En conséquence, les distributions mesurées correspondent assez bien à la réalité.

Nous avons perfectionné la technique de dissolution. En utilisant un appareil à extraction du type Soxhlet, il a été possible de dissoudre des couches très fines. Le dispositif utilisé est représenté en figure 6.

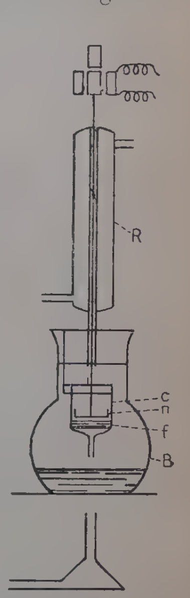


Fig. 6. — Un ballon B surmonté d'un réfrigérant ascendant contient environ 20 cm³ d'acétone aqueuse. Sur le bouchon est fixée une bague de cuivre soutenant un creuset (*c*) dont le fond est constitué par un filtre en verre fritté (*f*). Le noyau de fer d'un électroaimant vibrant sous l'effet d'un courant alternatif à 50 périodes/seconde est relié par une tige à une cuvette en cuivre (*n*) placée dans le creuset. Les cristaux sont contenus dans la cuvette dont le fond est perforé et ils sont soumis aux vibrations de l'électroaimant. En même temps, ils sont arrosés par le mélange eau-acétone condensé par le réfrigérant.

L'appareil est maintenu en marche pendant une demi-heure, ensuite le solvant est renouvelé. Les fractions obtenues sont distillées, et l'activité du résidu solide est mesurée. La courbe obtenue pour la distribution (fig. 7*a*) montre que le strontium est réparti sur une zone périphérique plus étroite que précédemment : 1/20 du rayon. Il faut conclure que pendant la dissolution par l'eau, une partie du Sr passé en solution peut retourner sur le cristal et élargir la région superficielle apparente.

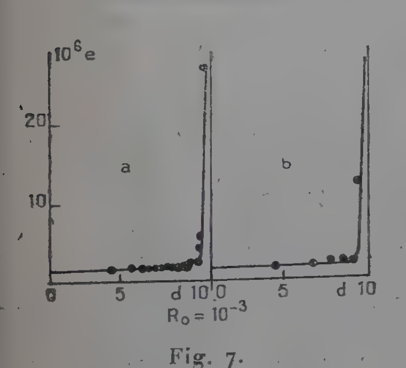


Fig. 7.

A l'intérieur des cristaux on retrouve le palier horizontal déjà décrit précédemment. Sa hauteur est la même que celle trouvée par dissolution à l'eau. L'ensemble de ces expériences permet de déduire :

$$k_{(NO_3)_2Sr} = 0{,}95 . 10^{-3}.$$

L'appareil à extraction qui vient d'être décrit donne des courbes très régulières, mais l'agitation est difficile à conduire. Aussi la plupart du temps un autre dispositif est-il adopté. Les cristaux et le solvant sont introduits dans un tube avec fond filtrant (verre fritté) ; celui-ci est fermé aux deux extrémités et agité à la machine à secousses ; après

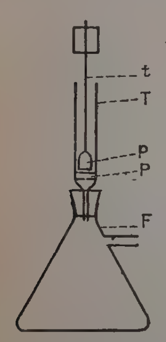


Fig. 8. — Un moteur fait tourner une tige (*t*) terminée par une palette (*p*). Celle-ci est placée dans un tube (T) fermé en bas par une plaque en verre fritté (P) et placé sur une fiole à essorer (F).

15 minutes, la solution est aspirée, et le liquide est renouvelé : une nouvelle opération est ensuite recommencée.

Pour les petits cristaux, la dissolution fractionnée est beaucoup plus difficile : elle est inégale, si le solvant a une action trop rapide, comme c'est le cas pour l'eau. En outre, l'agitation doit être énergique pour éviter l'accolement des grains. L'appareil à extraction du type Soxhlet (fig. 6) a donné de bons résultats, et une courbe obtenue pour les petits cristaux est représentée sur la figure 7*b*. Elle se rapporte à l'entraînement du strontium et montre que, avec les conventions adoptées, la distribution est la même pour les petits et les gros cristaux.

Pour les raisons indiquées ci-dessus, la dissolution a été faite dans un tube à fond filtrant, mais l'agitation a été rendue beaucoup plus intense (fig. 8). Les microcristaux contenus dans le tube (T) sont agités violemment en présence de solvant qui, la surface interphase étant grande, agit rapidement et peut, après une minute, être aspiré dans la fiole à essorer (F). Les diverses fractions obtenues sont traitées comme précédemment.

Ce procédé de la dissolution progressive permet de suivre, aux divers points du cristal, la teneur en substance étrangère. La méthode s'applique bien, si la distribution varie assez lentement ; par contre, les discontinuités brutales sont arrondies par suite de la repénétration mentionnée plus haut. De ce fait, il est impossible de déterminer exactement, par dissolution progressive, l'épaisseur réelle de la couche périphérique.

On peut supposer que la dissolution reproduit en ordre inverse les événements qui ont eu lieu pendant la croissance des cristaux, car les particules qui ont été les dernières à se déposer sont enlevées d'abord

par le solvant. Toutefois, cette analogie n'est pas rigoureuse et les diverses théories qui avaient admis la réciprocité entre la formation et la dissolution des cristaux ne sont plus acceptées actuellement.

D'ailleurs, la forme cristalline obtenue pendant la croissance et qui est celle d'un polyèdre à angles nets a tendance à s'arrondir à la suite de l'attaque par des agents chimiques et par des solvants.

Distribution des impuretés incorporées dans les cristaux. — Nous avons montré que la majeure partie de l'impureté fixée en surface peut être enlevée par une suite de lavages avec une solution saturée de NO_3K.

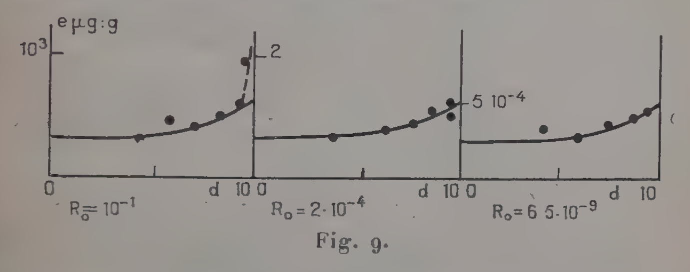


Fig. 9.

En évitant ainsi la montée brutale des courbes au voisinage de la périphérie, on peut par dissolution fractionnée, déterminer la distribution réelle des ions étrangers.

Le procédé a été appliqué à de gros cristaux assez imparfaits produits par un refroidissement de 48 heures d'une solution saturée. Après une suite de dix lavages, la dissolution progressive est conduite d'après un des procédés décrits précédemment : en employant comme solvant de l'eau (21) ou de l'acétone aqueuse (23).

Un mode opératoire plus perfectionné a été employé pour des gros cristaux de meilleure qualité obtenus par un refroidissement très lent (3 semaines) (24). L'effet superficiel est évité par des lavages avec 20 cm^3 de solution saturée de NO_3K dans un tube à fond filtrant en verre fritté, bouché aux deux extrémités et agité pendant une demi-heure. Finalement, la solution est aspirée, et l'opération est recommencée quatre fois. Ensuite, un gros cristal ainsi traité (masse de l'ordre du gramme) est isolé pour être dissous par couches successives. Pour cela, il est arrosé à plusieurs reprises sur toute sa surface par un fin jet d'eau (environ 5 cm^3) ; après chaque opération, il est séché avec du papier-filtre, afin d'éviter toute contamination. Les solutions obtenues sont évaporées, et l'activité du résidu sec mesurée permet de déduire les teneurs en impureté. La figure 9 représente la distribution pour quelques concentrations en impureté qui est ici du NO_3Cs.

La répartition mesurée de cette façon peut être prévue en tenant compte de la variation de la concentration de NO_3K et d'impureté dans

la solution pendant la croissance du cristal. Si le nombre d'ions étrangers incorporés est faible, la phase solide constituée par du NO_3K pratiquement pur a, à un instant donné, la masse m, et une couche de masse dm est en train de se déposer. La concentration de la solution est exprimée par le rapport R = masse impureté/masse NO_3K qui à l'instant initial est égal à R_0. La proportion d'impureté contenue par la nouvelle couche (e) varie linéairement avec R et peut être exprimée par la loi :

$$e = dy/dx = kR = k\frac{b-y}{a-x} \qquad (5)$$

x et y : masse de macro et de microcomposant dans les cristaux ; a et b : masse des deux constituants dans la solution initiale.

Dans la plupart des systèmes étudiés l'entraînement est faible : k est de l'ordre de 10^{-3}. De ce fait, la concentration de l'impureté en solution reste à peu près constante, et dans le dernier membre de (5), y peut être négligé. Il est alors possible d'écrire :

$$e = kb/(a-x) = kR_0/(1-x/a). \qquad (6)$$

Le rapport x/a = masse cristaux/masse totale de NO_3K peut être exprimé en fonction de d: distance au centre du cristal. En outre, d'après (4) $e_0 = kR_0$, il en résulte :

$$e = \frac{e_0}{\left[1 - \frac{M}{a}\left(\frac{d}{d_0}\right)^3\right]} \qquad (7)$$

La valeur de M/a, M étant la masse de NO_3K solide produit pendant la cristallisation, est donnée par la courbe de solubilité en tenant compte des températures du début et de la fin du refroidissement de la solution saturée initiale.

Les points expérimentaux suivent bien la loi (7) représentée en trait plein sur la figure 25. Au voisinage immédiat de la surface cristalline il peut encore subsister une légère perturbation (courbe en tirets).

L'équation précédente (7) dérivée de la loi de Dörner et Hoskins (10) s'applique seulement pour des entraînements faibles. Si le coefficient de fractionnement est plus élevé, comme cela a lieu pour l'incorporation de Rb dans NO_3K ($k_{NO_3Rb} = 0{,}24$) ; il faut tenir compte de la variation de la concentration en impureté dans la solution et modifier la formule en conséquence. Dans ce cas, l'équation de Dörner et Hoskins obtenue par intégration de (5) :

$$\mathrm{L}\frac{b}{b-y} = k\,\mathrm{L}\frac{a}{a-x}, \qquad (8)$$

est résolue par rapport à y :

$$y = b - \frac{b}{a^k}(a-x)^k. \qquad (9)$$

La proportion d'impureté incorporée est calculée en dérivant (9):

$$e = \frac{dy}{dx} = \frac{b}{a_k}\left(1 - \frac{x}{a}\right)^{k-1} \tag{10}$$

résultat qui peut être mis sous une autre forme :

$$e = \frac{{}_0e}{\left[1 - \frac{M}{a}\left(\frac{d}{r_0}\right)^3\right]^{1-k}}. \tag{11}$$

La distribution calculée par cette formule reste constante plus longtemps dans la partie centrale du cristal que dans le cas où la loi (7) est appliquée.

Mesures de radioactivité. — Le résidu sec séparé par distillation est broyé et pesé, puis son activité est mesurée. Dans ce but, deux procédés sont employés :

1) La poudre est introduite dans un récipient annulaire en rhodoïd (32) qui est ensuite placé de façon à entourer un compteur Geiger-Müller. Dans ces conditions une fraction importante du rayonnement est détectée. Par contre, la couche de sel étant épaisse, les radiations de faible énergie sont fortement absorbées.

2) Pour cette raison un autre dispositif a été utilisé pour mesurer l'incorporation de SO_4K_2 suivie à l'aide de ^{35}S émetteur de rayons β peu pénétrants (énergie maximum : 0,168 MeV). Dans ce cas, l'entraînement est étudié sur des fractions de NO_3K d'un même poids de 30 mg placées sur une nacelle d'aluminium devant la fenêtre d'un compteur-cloche.

Les mesures réalisées à l'aide des deux dispositifs qui viennent d'être décrits subissent une correction correspondant à l'activité naturelle due au potassium. Celle-ci déterminée avec du NO_3K pur est de l'ordre de 90 impulsions/minute pour 0,8 g de NO_3K contenu dans le tube annulaire. Elle est à peine mesurable pour 0,03 g de ce sel placé devant le compteur-cloche.

Décrivons maintenant la construction d'une courbe de distribution de NO_3Na suivie à l'aide de ^{24}Na dans NO_3K pour une concentration élevée : $R_0 = 1$. La solution initiale contient pour 97 cm³ d'eau, 38 g de NO_3K et 38 g de NO_3Na, ce dernier étant additionné de 1 p. 100 de NO_3Na irradié à la pile atomique. Le rapport R_0 = masse NO_3Na/masse NO_3K est donc égal à un.

Des cristaux de grandeur moyenne sont obtenus en refroidissant pendant une heure la solution précédente jusqu'à 0° C, puis ils sont dissous progressivement.

Chacune des fractions pesant p grammes est complétée à 0,8 g par addition de NO_3K inactif. La poudre broyée est introduite dans un tube annulaire et l'activité mesurée (α) subit la correction (γ) due au potassium naturel. Cette activité est ensuite comparée à celle (b) d'un étalon de ^{24}Na préparé en prenant une fraction $1/f = 10^{-4}$ du NO_3Na irradié et en ajoutant 0,8 g de NO_3K. Les résultats portés sur le tableau II permettent de dessiner la courbe de distribution. Le facteur de fractionnement est ensuite déterminé ; il est ici égal à :

TABLEAU II

Echantillon	p grammes	d = distance au centre	Impulsions/minute		Entraînement $e = 4\ 750\ a/b$ µg/g
			Après soustraction de l'activité due au potassium $a = 0,8\ (\alpha - \gamma)/p$	Activité de l'étalon de ^{24}Na b	
1	0,218	9,9	3,7 (818-109) = 2 620	545	22 800
2	0,294	9,55	2,7 (328-109) = 590	482	5 830
3	0,292	9,15	2,75 (255-109) = 402	460	4 140
4	0,267	8,75	3,0 (152-109) = 143	226	3 050
5	0,350	8,2	2,28 (156-109) = 117	209	2 670
6	0,498	7,4	1,60 (177-109) = 108	190	2 700
7	0,778	5,75	1,03 (238-109) = 137	228	2 860
8	0,149	2,9	5,35 (152-109) = 228	515	2 100

$$k = e_0/R_0 = 2\ 100/10^6 = 2,1 \cdot 10^{-3}.$$

Entraînement d'ions monovalents par le nitrate de potassium. — Parmi les ions étudiés le nitrate d'argent occupe une place à part, en ce qui concerne sa structure chimique et cristalline. Ainsi il donne facilement des dépôts métalliques insolubles, notamment sous l'effet de la lumière.

Cette tendance des sels de Ag de donner des précipités explique les difficultés rencontrées pendant l'étude de l'entraînement de Ag^+. Pour des cristallisations effectuées en milieu neutre, l'incorporation est importante, et les courbes de distribution présentent de nombreuses discontinuités. En milieu acide (9,2 g NO_3H/100 g d'eau) par contre, la teneur en Ag^+ est beaucoup plus faible. Les courbes présentent encore des irrégularités qui ont été attribuées à des occlusions solides, plus nombreuses dans les gros que dans les petits cristaux, mais il nous a été possible d'observer des tronçons de palier dont la hauteur a pu être évaluée en faisant de nombreuses expériences. Le coefficient de

fractionnement trouvé égal à $k_{NO_3Ag} = 2,1 \cdot 10^{-3}$ est en accord avec les expériences de Retgers (28).

L'étude de l'entraînement des alcalins est beaucoup plus facile, car ces corps, fortement électropositifs, restent en solution à l'état d'ions et ne donnent jamais des précipités insolubles. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III. Ils suggèrent un certain nombre de remarques :

1) NO_3Na : l'entraînement de Na^+ est suivi à l'aide de ^{24}Na. De ce fait, des expériences avec ce radioélément ont pu être réalisées seulement pour des concentrations élevées.

TABLEAU III

Ion	Rayon ionique (12)	Radio-isotope indicateur	Concentrations utilisées	Coefficients de fractionnement équation (22)
Na^+ (23)	0,95 Å	^{24}Na	$R_0 = 10^{-2}$, 1	2,1.10^{-3}
		^{22}Na	$R_0 = 10^{-4}$	
Ag^+	1,26 Å	^{110}Ag	$R_0 = 2.10^{-4}$, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}	2,1.10^{-3}
Rb^+	1,48 Å	^{86}Rb	$R_0 = 2.10^{-4}$, 10^{-2}, 0,2-0,5 - 1	240.10^{-3}
Cs^+	1,69 Å	^{137}Cs	Cs traceur $R_0 = 10^{-6}$, 2.10^{-4}, 10^{-1}	3,1.10^{-3}
K^+ entraîné par $NaNO_3$				
K^+	1,33 Å	^{42}K	$R_0 = 10^{-2}$, 10^{-1}	19 10^{-3}

Les résultats obtenus pour des traces de Na suivies avec ^{22}Na sont peu précis, car nous n'avons pu nous procurer que des quantités faibles de ce radioélément. Ils permettent cependant de montrer qu'aux concentrations assez faibles en NO_3Na le coefficient de fractionnement ne varie pas sensiblement. Dans ces expériences, le rapport R_0 est pris

égal à 10^{-4}, valeur encore assez élevée qui correspond à la teneur limite en Na du NO_3K fourni par la firme Prolabo.

Le coefficient de fractionnement obtenu correspond bien aux mesures de Retgers (28).

2) NO_3Ag : la valeur donnée pour l'entraînement de ce sel est assez imprécise par suite des difficultés mentionnées plus haut.

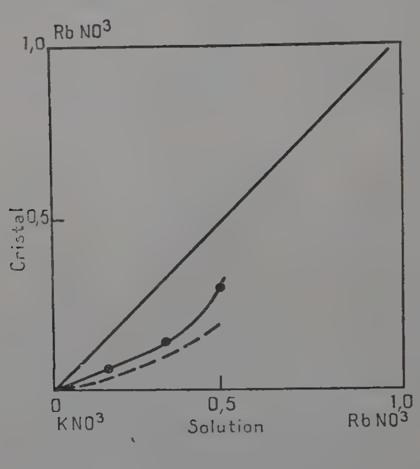


Fig. 10.

3) NO_3Rb : les cristaux de NO_3K formés dans une solution contenant du NO_3Rb incorporent environ 1/4 de ce dernier ; ainsi le système des nitrates se comporte de façon analogue à celui des chlorures (18).

Des courbes de distribution ont été construites pour des concentrations élevées en Rb, et une partie de l'isotherme de fractionnement a été dessinée pour la température de 32° (fig. 10).

4) NO_3Cs : l'entraînement est plus faible que pour NO_3Rb dont pourtant les propriétés sont voisines. Cette différence peut être expliquée par l'écart des rayons ioniques, beaucoup plus élevé pour les ions K^+ et Cs^+ que pour les ions K^+ et Rb^+.

5) Entraînement de NO_3K par NO_3Na (25) : afin de compléter les expériences portant sur l'incorporation de Na^+ dans NO_3K on a étudié la fixation de l'ion K^+ dans le réseau de NO_3Na.

L'indicateur radioactif utilisé, le ^{42}K, est préparé par irradiation du potassium naturel à la pile atomique. La cible doit être rigoureusement exempte de sodium afin d'éviter la formation de ^{24}Na dont l'activité se superposerait à celle du ^{42}K entraîné par NO_3Na. Cet effet a d'ailleurs été utilisé, comme nous le verrons, pour étudier un procédé d'analyse radioactive de faibles quantités de Na dans NO_3K.

Deux échantillons de sel de potassium pur ont été utilisés :

a) NO_3K pour analyse, recristallisé trois fois avec de l'eau bidistillée préparée dans des appareils de silice ;

b) CO_3K_2 de Johnson, Matthey et Co., produit dont la pureté a été contrôlée par spectroscopie.

A l'aide de ces deux échantillons des expériences d'entraînement sont faites pour des R_0 assez élevés, l'activité spécifique du ^{42}K utilisé étant faible. Les courbes de distribution donnent le même coefficient

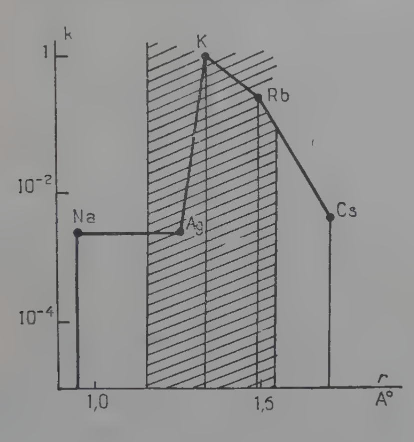


Fig. 11.

de fractionnement : $k = 19.10^{-3}$ pour chacun des deux échantillons de sel de potassium pur irradié. Cet entraînement assez important a déjà été évalué par Retgers (28) et attribué à l'existence d'une forme rhomboédrique instable de NO_3K de structure voisine de celle de NO_3Na.

A partir des résultats expérimentaux que nous venons de donner, il est maintenant possible de tracer pour les substances monovalentes le diagramme (fig. 11) donnant le coefficient de fractionnement (en échelle logarithmique) en fonction du rayon ionique (r). Le domaine hachuré représente la région où la dimension des ions s'écarte de moins de 15 p. 100 de celle de K^+, condition généralement admise pour qu'il y ait formation de cristaux mixtes par isomorphisme. La figure montre que parmi les deux ions Ag^+ et Rb^+ remplissant cette condition, un seul est incorporé en proportion notable, le NO_3Rb, dont le cation Rb^+ a une structure voisine de celle de K^+. Par contre, Ag^+ n'est entraîné que faiblement bien que son rayon ionique soit voisin de celui du potassium. Cette anomalie est interprétée par suite des différences de configuration de la couche électronique externe et des propriétés chimi-

ques des deux éléments, ainsi que des structures réticulaires des deux nitrates.

Cependant, il est curieux de constater que NO_3K entraîne des quantités comparables des ions Cs^+ et Na^+, bien que les nitrates aient des systèmes cristallins différents.

Entraînement de cations étrangers de valences différentes. — Pour les trois cations étudiés, Ag^+, Sr^{++} et Ce^{+++}, le rayon ionique est à peu près identique et s'écarte peu de celui de K^+. Par contre, les propriétés chimiques, ainsi que la structure cristalline, diffèrent de celles des nitrates alcalins.

Par ces cations, Sr^{++} a pu être étudié sans difficultés particulières, car il provient d'un élément alcalino-terreux, dont les propriétés sont voisines de celles des alcalins. Ainsi, il ne donne pas de précipités insolubles comme le font Ag ou Ce et, de ce fait, il peut être manipulé facilement.

Dans le paragraphe précédent, nous avons déjà parlé de l'incorporation de Ag et de la facilité avec laquelle ce corps donne des occlusions solides. Le cérium a des propriétés analogues : il donne facilement des dépôts insolubles constitués probablement par des sels basiques de valence élevée

Des expériences ont été faites pour suivre l'entraînement de Ce en fonction du *p*H mesuré par colorimétrie.

Les solutions acides de NO_3K sont obtenues par addition de NO_3H. Avec $R_0 = 10^{-3}$, la courbe de distribution construite pour $pH = 5{,}5$

TABLEAU IV

Ion	Rayon ionique Å	Radio-isotope indicateur	Concentrations employées	Coefficient de fractionnement équation (4)
Ag^+	1,26	^{110}Ag	$R_0 = 2.10^{-4}$, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}	$2{,}1.10^{-3}$
Sr^{++}	1,13	^{89}Sr	Sr en traceur $R_0 = 4.10^{-5}$, 10^{-3}, 10^{-1}	$0{,}95 . 10^{-3}$
Ce^{+++}	1,18	^{141}Ce	Ce en traceur $R_0 = 10^{-5}$, 10^{-3}, 1	$0{,}5 . 10^{-3}$ (±2)

présente de nombreuses discontinuités, la masse incorporée étant importante. Pour $pH = 3{,}5$, les irrégularités sont déjà moins notables, et des ébauches de palier sont en train d'apparaître. En milieu très

acide, $pH = 0,5$, l'entraînement est devenu très faible et la courbe de distribution a une forme régulière.

Ces discontinuités existant en milieu peu acide ont été attribuées à la formation de sels basiques insolubles qui ont été occlus par les cristaux. Cette précipitation a lieu à la suite de l'oxydation de Ce^{+++} qui donne des ions de valence élevée, facilement hydrolysables.

Le tableau IV donne les coefficients de fractionnement obtenus pour les divers ions que nous avons étudiés.

Il est possible de conclure que l'entraînement diminue à mesure que la valence augmente. Cette variation est cependant assez lente : l'ordre de grandeur du coefficient de fractionnement reste le même de Ag monovalent à Ce trivalent. En conclusion, on peut dire que, pour des ions n'appartenant pas au même groupe chimique, l'incorporation est toujours faible et la valence ne semble pas intervenir beaucoup.

Il faut remarquer que l'entraînement de Ce décroît du côté des fortes concentrations : ainsi pour $R_0 = 1$, $k_{(NO_3)_3Ce} = 0,2.10^{-3}$. Cet effet ressemble à un phénomène de saturation : au-dessus d'une certaine teneur la capacité du cristal à incorporer l'impureté décroît.

La théorie des vacances permet d'interpréter l'incorporation d'ions de charge élevée. Afin de conserver la neutralité électrique du cristal, il se crée, pour chaque ion polyvalent introduit, des vides à la place des nœuds du réseau habituellement occupés par des K^+ : ces vacances de potassium seront représentées par le symbole $\square$. Pour plus de simplicité, le raisonnement suivant sera appliqué à l'introduction de l'ion Sr dans le réseau.

Au cours d'une discussion, M. Cabrera a essayé de prévoir la masse de Sr^{++} passant dans les cristaux en fonction de la concentration de la solution exprimée par R_0. En utilisant un raisonnement de Mott (19), il écrit la réaction :

$$(Sr^{++})_{solution} = (Sr)_{cristal} + \square.$$

Comme le nombre de vacances est égal au nombre d'ions Sr par suite de la neutralité électrique, la loi d'action de masse appliquée à cet équilibre s'écrit :

$$(12) \qquad \frac{(Sr^{++})_{cristal}\square}{(Sr^{++})_{solution}} = \frac{K_1 e_0^2}{R_0} = K,$$

avec e_0 : entraînement.

Avec ces hypothèses, l'entraînement serait proportionnel à la racine carrée de R_0, conclusion démentie par l'expérience.

Le raisonnement précédent admettait que l'ion étranger et la vacance étaient introduits dans le réseau de façon indépendante. Nous avons été amené à modifier cette manière de voir en supposant que l'incorporation de Sr se fait par l'intermédiaire d'un complexe : $(Sr\,\square)^+$ qui serait monovalent. Pendant la croissance du cristal il se forme, dans le voisinage immédiat de l'ion étranger introduit, des vacances en nombre

suffisant pour que le complexe résultant ait une charge égale à un. Dans ce cas, la réaction ayant lieu à la surface du réseau s'écrit :

$$(Sr^{++})_{solution} = (Sr\,\square)^{+}{}_{cristal} + (K^{+})_{solution}$$

et la loi d'action de masse :

$$\frac{(Sr\,\square)^{+}{}_{cristal}(K)^{+}{}_{solution}}{(Sr)^{++}{}_{solution}} = K \qquad (13)$$

donne l'équation :

$$e_0 = kR_0. \qquad (4)$$

Les expériences de M. Chemla (8) ont confirmé cette façon de voir : elles montrent que pour des cations polyvalents (M) contenus dans le réseau de ClNa, le mécanisme de la diffusion n'est pas le même que celui de la migration sous l'effet d'un champ électrique. Le déplacement des particules M est interprété à la suite de sauts des ions Na^+ et M dans les positions vacantes associées à ces derniers. Par ce processus élémentaire la diffusion peut se faire rapidement ; une migration dirigée par contre sera lente, car le champ électrique aura tendance à séparer l'ion polyvalent de la vacance associée qui se comporte comme une charge négative.

Une autre confirmation est fournie par la théorie de Stranski (31) basée sur le calcul de l'énergie de liaison des ions (φ) pour diverses positions dans un cristal de ClNa. Alors que le travail contre les forces électrostatiques nécessaire pour enlever un ion Na^+ à l'intérieur du réseau est égal à :

$$\varphi_0 = 2\varphi_{1/2} = 3{,}487\,\frac{e^2}{\delta} \qquad (14)$$

($\varphi_{1/2}$: énergie de liaison en position répétable, e : charge de l'électron, δ : paramètre du réseau) ; la valeur du travail est beaucoup plus faible si la vacance ainsi créée est située au voisinage d'un ion M^{++} :

$$\varphi_0' = 2\varphi_{1/2} - \frac{e^2}{\frac{\sqrt{2}}{2}\delta} = 2{,}08\,\frac{e^2}{\delta}. \qquad (15)$$

Comme pour assurer la neutralité électrique, le nombre de □ est égal à celui de particules bivalentes introduites, l'énergie libre sera minimum s'il se forme un complexe monovalent analogue à celui décrit plus haut, éventuellement à la suite d'une migration de vacances dans le réseau.

Il semble d'ailleurs que déjà pendant la croissance, la particule M fixée tende à créer un ou plusieurs vides dans le réseau des cations.

Ainsi, sur une face (100) complète, l'ion Na^+ placé au voisinage immédiat de M est lié par une énergie égale à :

$$\varphi'_1 = 3,356\frac{e^2}{\delta} - \frac{e^2}{\frac{\sqrt{2}}{2}\delta} = 1,95\frac{e^2}{\delta} \qquad (16)$$

qui est légèrement supérieure à $\varphi_{1/2}$. Pour la position de M dans une rangée complète d'ions (fig. 12), les ions Na^+ adjacents ne sont liés que par :

$$\varphi'_2 = (3,127 - 1,41)\frac{e^2}{\delta} = 1,72\frac{e^2}{\delta} \qquad (17)$$

inférieur à $\varphi_{1/2}$. Il est donc possible que pendant la croissance ces deux emplacements ne soient pas toujours occupés et qu'ils soient recouverts par les couches nouvelles se déposant sur le cristal.

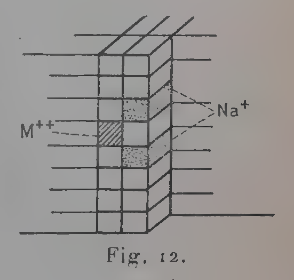


Fig. 12.

En conclusion : dans un réseau d'ions monovalents, tout se passe comme si l'entraînement de particules étrangères de charge élevée se faisait par l'intermédiaire d'un ion complexe (ion + lacune) de charge égale à un. Ces idées se rapprochent de la théorie de Käding (17) qui interprète l'incorporation de l'isotope de Pb : ThB, dans NaCl par l'intermédiaire du groupement $PbCl_3^-$.

Entraînement d'anions étrangers par le nitrate de potassium. — Afin de compléter les résultats obtenus pour les cations, l'entraînement

TABLEAU V

Ion	Valence	Forme de l'ion	Structure cristalline du sel de K
IO^{3-}	1	Tétraèdre	Monoclinique, structure voisine de celle de la perowskite.
SO^{4--}	2	Tétraèdre	Orthorhombique.

a été étudié pour deux anions oxygénés : SO_4^{--} et IO_3^-. Le tableau V donne les propriétés des deux ions utilisés :

Les courbes de distribution obtenues dans NO_3K avec IO_3K sont

régulières et faciles à interpréter. L'entraînement est faible : le coefficient de fractionnement égal à $0{,}35.10^{-3}$ décroît pour les fortes concentrations. Ainsi pour $R_0 = 0{,}05$, il est égal à $0{,}15.10^{-3}$. La faible valeur de k s'explique par la forme de l'ion IO_3^- et la structure du réseau de NO_3K.

Ce dernier est formé d'anions NO_3^- séparée par des couches de K^+ perpendiculaires à OY. Le groupement IO_3^- a la forme d'un tétraèdre et il est beaucoup plus épais que les ions NO_3^- plans ; pour occuper la place de ces derniers les ions étrangers doivent écarter les couches de K^+.

L'entraînement de SO_4K_2 était beaucoup plus difficile à étudier. L'indicateur radioactif utilisé, ^{35}S, a un rayonnement de faible énergie qui est fortement absorbé par la matière. Pour cette raison les mesures ont été faites au compteur cloche avec des échantillons contenant une faible masse de NO_3K (30 mg). Le dispositif utilisé a été décrit précédemment.

Les courbes de distribution présentent de nombreuses irrégularités qui semblent ne pas pouvoir s'interpréter, comme pour Ag et Ce, par la formation d'un composé solide donnant des occlusions dans les cristaux.

Tableau VI

Ion	Radio-isotope indicateur	Concentrations employées	Coefficient de fractionnement équation (4)
IO^{3-}	^{131}I	$R_0 = 10^{-3}$, 10^{-2}, 5.10^{-2}	$0{,}35.10^{-3}$
SO^{4--}	^{35}S	$R_0 = 0{,}67.10^{-4}$, 10^{-2}, SO^{4--} traceur	$1{,}2.10^{-3}$

Des parties de palier ont quand même pu être observées. Elles correspondent à un entraînement exprimé par un coefficient de fractionnement égal à $k = 1{,}2.10^{-3}$; il est plus élevé que celui de IO_3K. Il faut supposer que les ions SO_4^{--} se placent plus facilement dans le réseau de NO_3K et ne provoquent pas de déformation, comme le font les groupes IO_3^-. Ils disposent en effet de la place libérée par la vacance associée à tout ion polyvalent introduit dans un réseau d'ions monovalents.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau VI. Ils montrent que, dans certaines conditions, l'incorporation d'un anion polyvalent peut être du même ordre de grandeur que celle d'un cation également

polyvalent. Ce résultat est contraire à certaines conclusions tirées du travail de Ronge et Wagner (29) portant sur l'incorporation de SK_2 et K_2O par ClK. On admet actuellement (14) que les anions, qui sont en général plus gros que les cations, forment un réseau partiel plus solide que ces derniers d'où il est difficile d'enlever un ion pour former une vacance.

Application de l'étude de l'entraînement aux dosages radiochimiques (25). — Au cours d'expériences d'entraînement de NO_3K irradié à la pile, dans des cristaux de NO_3Na, nous avons trouvé que l'activité

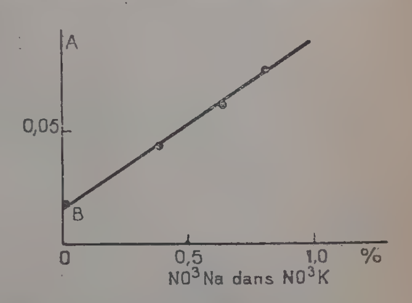


Fig. 13.

A : rapport des activités spécifiques ($^{42}K + ^{24}Na$) dans les cristaux et en solution.
B : ^{42}K entraîné dans NO_3Na.

fixée était plus élevée que celle déterminée précédemment. Il nous a été possible de nous rendre compte que ceci était dû à du ^{24}Na provenant de traces de NO_3Na présentes dans le NO_3K soumis à l'irradiation. Ce NO_3Na impureté se mélange au NO_3Na qui cristallise dans la solution contenant le NO_3K irradié.

Ce fait nous a permis de mettre au point le dosage d'une faible quantité de Na dans NO_3K en introduisant, dans une solution saturée en NO_3Na, le NO_3K impur irradié et en faisant cristalliser NO_3Na. Cette façon d'opérer provoque un enrichissement en ^{24}Na. Ainsi le rapport : activité de ^{24}Na/activité de ^{42}K est dans les cristaux environ 50 fois ($1/k_{NO_3K} = 1/0,019 \sim 50$) plus élevé que celui existant dans le sel soumis à l'irradiation. Il est alors possible de mesurer l'activité due à ^{24}Na qui n'aurait pu être décelée dans l'échantillon initial étant donné la grande quantité de K présent.

Des échantillons de NO_3K pur ($m = 350$ mg) additionnés de quantités connues de NO_3Na comprises entre 1,25 et 2,9 mg (soit entre 0,35 et 0,81 p. 100) sont irradiés à la pile atomique, puis ils sont introduits dans une solution saturée à 50° contenant 35 g de NO_3Na. Des cristaux de NO_3Na sont produits par refroidissement ; ils sont dissous par couches successives. L'activité spécifique totale ($^{24}Na + ^{42}K$) entraînée dans la partie centrale est déterminée. Cette mesure permet de construire la courbe d'étalonnage (fig. 13) qui est rectiligne pour les proportions de NO_3Na étudiées.

La méthode d'analyse permet d'apprécier une proportion de NO_3Na

dans NO_3K égale à 10^{-4}. Au-dessous de cette valeur elle ne s'applique plus, car l'incorporation de ^{24}Na est masquée par celle de ^{42}K.

Ce résultat peut être généralisé pour tous les dosages où, parmi plusieurs radioisotopes produits dans une irradiation : A^*, B^*, C^*..., l'un d'eux A^* est isolé à l'état cristallin après addition d'un excès d'un composé inactif AX. L'activité passée dans la phase solide peut ne pas être uniquement attribuée à l'isotope A^*, des radioéléments étrangers entraînés étant susceptibles de masquer l'activité de A^*.

CHAPITRE II

Entraînement d'ions étrangers par le nitrate de potassium cristallisé en phase fondue.

Dans ce chapitre, l'entraînement d'impureté par NO_3K rhomboédrique, produit en phase fondue, sera examiné et comparé aux résultats obtenus précédemment par voie aqueuse pour la forme orthorhombique, stable à la température ordinaire. Les isotopes utilisés sont les mêmes que ceux décrits plus haut et les mesures sont faites au compteur cloche. Nous examinerons donc seulement les propriétés du nitrate de potassium rhomboédrique, ainsi que les procédés utilisés pour produire et découper les cristaux ; ensuite les résultats seront donnés.

Propriétés de NO_3K rhomboédrique. — A une température supérieure à 127°, NO_3K cristallise sous une forme rhomboédrique.

Différents systèmes binaires ont été étudiés :

1) *NO_3K-NO_3Na.* — Le liquidus a été tracé par Madgin et Briscoe (5). Ces mêmes auteurs ont déterminé la position du solidus en analysant les cristaux en équilibre avec un liquide d'une composition donnée. Les résultats obtenus sont cependant en désaccord avec ceux de Hissink (16) et Tamann (33). Il faut supposer que le dispositif expérimental utilisé par Madgin et Briscoe permet seulement une séparation imparfaite du liquide occlus dans la phase solide. Il est alors possible d'interpréter les résultats de ces auteurs qui trouvent un entraînement de Na par NO_3K beaucoup plus élevé que celui déterminé par les autres chercheurs cités plus haut.

2) *NO_3K-NO_3Rb.* — Puschin et Radoicic (27) ont étudié le liquidus de ce système. La courbe obtenue possède un minimum arrondi et il faut admettre qu'il n'y a pas formation d'eutectique : par conséquent, les deux sels donnent une suite continue de cristaux mixtes.

La préparation des cristaux. — Nous avons réalisé un dispositif simple permettant d'obtenir des cristaux par le procédé de Bridgman (4) consistant à abaisser un creuset (*c*) (fig. 14) à partir d'une zone chaude,

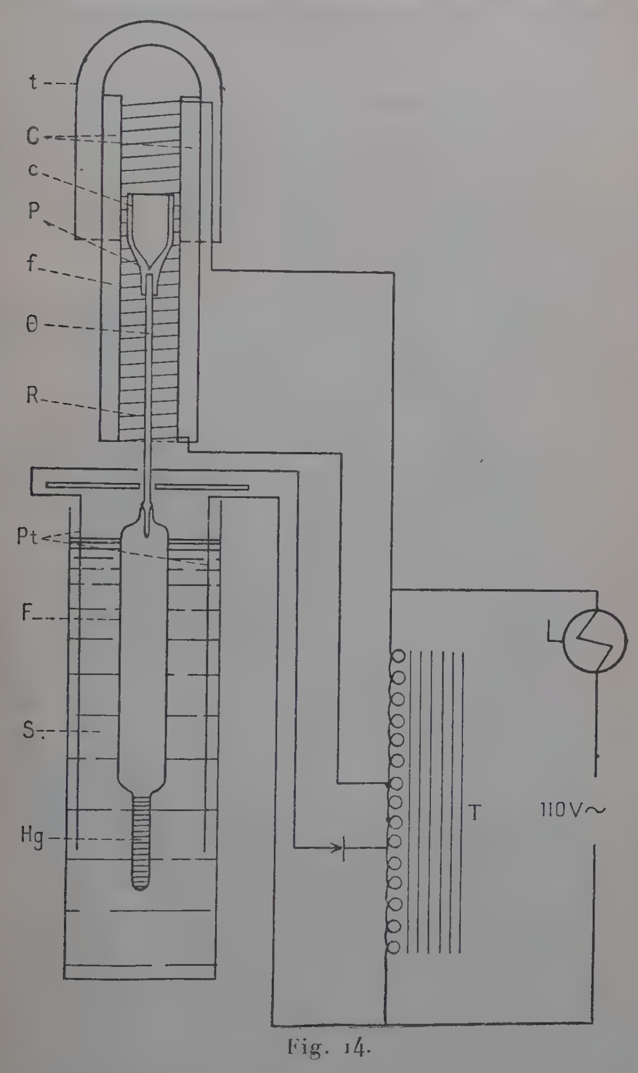


Fig. 14.

supérieure au point de fusion du sel contenu en *c*, pour arriver à une zone plus froide où le sel est solide. Le four (*f*) est constitué par un tube pyrex, autour duquel un enroulement en nichrome (R) a été fait.

Les spires sont plus serrées dans la partie supérieure et le four a été recouvert par un manchon en verre à fond rond (t), afin d'accroître le gradient de température. Un ciment (C) recouvre les spires en laissant subsister deux fentes le long du four, pour permettre l'observation de l'intérieur.

Le creuset est fixé sur une tige en verre (θ) posée sur un flotteur (F) lesté de mercure (Hg) afin d'assurer l'équilibre et placé dans une solution de SO_4H_2 (S). Celle-ci est électrolysée au moyen de deux fils de platine (Pt) amenant le courant continu. La décomposition de l'eau fait baisser le flotteur qui entraîne insensiblement le creuset contenant le mélange salin. Le NO_3K fondu traverse la surface dont la température correspond au point de fusion, et le cristal qui se forme dans la pointe (p) grossit progressivement.

La puissance électrique servant au chauffage du four est maintenue constante en plaçant dans le primaire de l'autotransformateur (T), une lampe stabilisatrice (L) à filament de fer entouré d'hydrogène. Le courant continu utilisé pour l'électrolyse est fourni par le redresseur.

Construction des courbes de distribution. — Le nitrate de potassium est additionné du sel étranger et de l'indicateur radioactif de façon à réaliser des rapports R_0 connus. Il est introduit dans le creuset en verre (c) qui est chauffé par un brûleur pour faire fondre le mélange. Les bulles d'air en suspension sont chassées avec une baguette de verre. Après le refroidissement, le creuset est placé dans le four à une hauteur convenable, puis il est baissé lentement pendant 1 à 8 jours jusqu'à obtenir un cristal de grosseur suffisante qui est alors surmonté d'une couche de sel fondu. A ce moment, le chauffage est coupé de façon à refroidir brusquement le mélange de nitrates. La partie liquide se solidifie et donne une masse opaque sous l'effet du choc thermique, le cristal unique de NO_3K se casse, puis il se trouble, au moment du passage par le point de transformation à 127° C. L'ensemble reste suffisamment cohérent pour pouvoir être séparé des fragments de verre provoqués en brisant le creuset.

Collée sur le platine d'un microtome avec de la picéine, la masse solidifiée est éventuellement usée en surface à l'aide d'une roue dentée montée sur l'arbre d'un moteur tournant rapidement, puis elle est découpée au microtome en tranches successives par la technique décrite par M. Chemla (7). L'opération est conduite de façon à avoir une dizaine de fractions pesant chacune environ 100 mg.

Chacune des tranches obtenues est pesée, l'activité de 30 mg mesurée au compteur cloche et comparée à l'activité totale contenue dans le mélange initial. La courbe de distribution est construite en portant en ordonnée la teneur en impureté en grammes par gramme de NO_3K et en abscisse la masse (m) de NO_3K comptée à partir de la pointe du cristal et rapportée à la masse totale (a) de nitrate employée.

Courbes de distribution obtenues. — La figure 15 représente une courbe obtenue pour un cristal de NO_3K formé en 36 heures avec une vitesse de croissance d'environ 2/3 mm/heure. L'impureté était le NO_3Rb employé dans une proportion de $R_0 = 5.10^{-4}$.

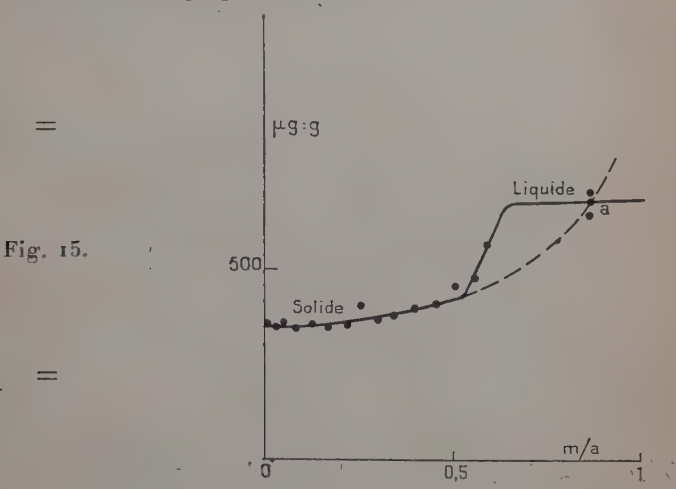


Fig. 15.

Les points (*a*), à droite, correspondent à la phase fondue résiduelle située au-dessus du cristal et séparée avant solidification. La partie gauche de la courbe représente la distribution dans le cristal. L'entraî-

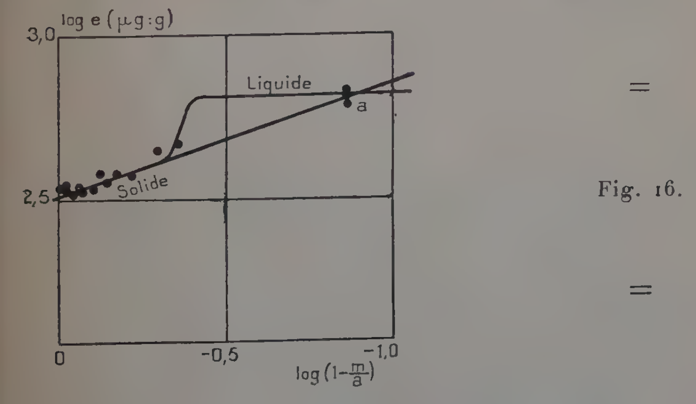


Fig. 16.

nement (*e*) qui suit la loi de Dörner et Hoskins sous la forme établie précédemment (équation 11) :

$$e = \frac{e_0}{\left(1 - \frac{m}{a}\right)^{1-k}} = \frac{kR_0}{\left(1 - \frac{m}{a}\right)^{1-k}} \tag{18}$$

qui, transformée en coordonnées logarithmiques, donne :

$$\log e = \log k\mathrm{R}_0 - (1 - k) \log (1 - m/a). \qquad (19)$$

Sur la figure 16, $\log e$ est porté en fonction de $\log (1 - m/a)$. La droite reliant les points expérimentaux a une pente égale à $1 - k = 0{,}35$; d'où $k = 0{,}65$; elle coupe l'axe Oy au point $\log k\mathrm{R}_0 = 2{,}52$; d'où $k = 0{,}66$. Les valeurs de k déterminées de deux façons différentes concordent et montrent la validité de la loi (18).

Dans quelques expériences la formation des cristaux de nitrate était plus lente. Dans ce cas, l'entraînement est constant en tous les points de la phase solide et il est supérieur à la valeur précédente : la diffusion ayant égalisé la distribution, chaque partie du cristal est en équilibre avec le liquide qui est plus concentré en Rb qu'à l'instant initial, puisque la cristallisation l'a appauvri en NO_3K.

Entraînement de cations monovalents par NO_3K. — Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Ion	Indicateur radioactif	Concentrations utilisées	Coefficient de fractionnement équation (4)
Na^+	^{22}Na	$R_0 = 10^{-4}$-0,05-0,1-0,2-0,67	0,25
Rb^+	^{86}Rb	$R_0 = 5.10^{-4}$-0,2-0,4-0,7	0,66
Cs^+	^{137}Cs	Traceur $R_0 = 0{,}1$-0,01	0,26

1) *NO_3K-NO_3Na*. — L'entraînement a été étudié pour des traces de ^{22}Na (R_0 déterminé par le procédé d'analyse décrit au chapitre premier est égal à 10^{-4}). Dans ce cas, le coefficient de fractionnement est égal à 0,25.

Pour les concentrations plus élevées le solidus a été construit en utilisant le liquidus de Madgin et Briscoe (5). Les cristaux sont difficiles à préparer pour des mélanges contenant plus de 10 p. 100 de NO_3Na. La courbe obtenue (fig. 17) avec nos points expérimentaux et ceux de Hissink (16) est, à l'origine, tangente à la droite en tirets, correspon-

dant à l'entraînement existant aux concentrations faibles en Na ($k = 0,25$). Au cours d'une expérience complémentaire, un monocristal a pu être obtenu assez facilement à partir d'un mélange initial dont la composition correspondait au minimum du liquidus de Madgin et Briscoe. Ce résultat confirme l'opinion de la plupart des auteurs cités : le système $NO_3K - NO_3Na$ est isomorphe, et il n'y a pas formation d'eutectique.

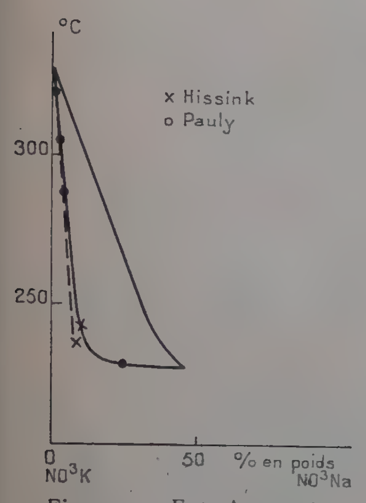


Fig. 17. — Entraînement de NO_3Na dans NO_3K.

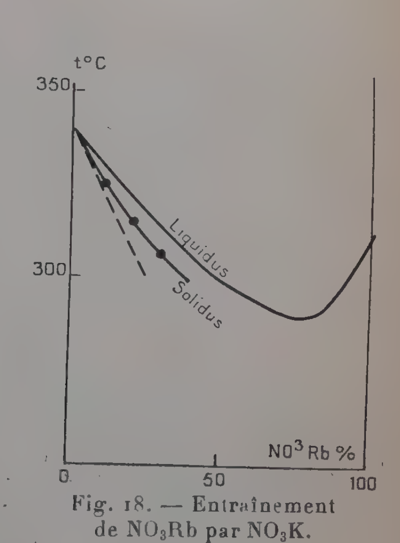


Fig. 18. — Entraînement de NO_3Rb par NO_3K.

2) *NO_3K-NO_3Rb*. — Dans ce cas également, nous avons déterminé la composition de la phase solide pour les concentrations élevées en Rb en utilisant le liquidus de Radoicic et Puschin (27). Le solidus obtenu est représenté sur la figure 18. Il est tangent à la droite en tirets correspondant à l'entraînement aux concentrations faibles.

3) *NO_3K-NO_3Cs*. — Pour ce système seulement des concentrations faibles en Cs ont été étudiées.

Toutes ces expériences nous ont montré que la forme de NO_3K rhomboédrique stable à haute température entraîne plus fortement les ions étrangers que ne le fait la variété orthorhombique formée en solution.

La figure 19 permet de comparer les résultats obtenus pour ces deux variétés de NO_3K. Les valeurs de k ont été réunies par des courbes qui montrent que l'entraînement en phase fondue est supérieur à celui mesuré en solution.

Un écart de 15 p. 100 entre les rayons ioniques limitant, d'après Goldschmidt (12), le domaine des fortes incorporations n'intervient pas pour les cristallisations faites au voisinage du point de fusion, puisque la courbe supérieure est très aplatie.

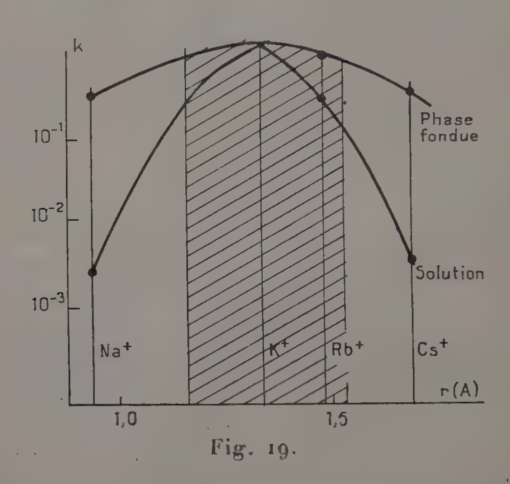


Fig. 19.

Entraînement du strontium par NO_3K cristallisé en phase fondue. — L'indicateur radioactif utilisé pour suivre Sr est un mélange de ^{89}Sr et ^{90}Sr. Ce dernier isotope donnant par filiation un yttrium de 61 heures, les mesures d'activité sont faites une semaine après la fin de la croissance du cristal.

Les premiers résultats obtenus étaient assez irréguliers, la courbe de distribution remontait dans la région qui correspond à la pointe du creuset. Ils ont pu être améliorés en usant la surface du cristal à l'aide du dispositif décrit plus haut.

Dans ces conditions, le coefficient de fractionnement a été déterminé avec une bonne précision. Les valeurs obtenues varient considérablement avec la concentration en Sr.

Cette variation de *k* représentée sur la figure 20 semble indiquer que l'incorporation de Sr se rapproche de la fixation par adsorption définie par Smekal (30).

Dans le premier chapitre, nous avons décrit un procédé de dosage radiochimique faisant appel à la cristallisation et permettant de mettre en évidence une faible quantité de Na dans NO_3K (de l'ordre de 10^{-4} g NO_3Na par gramme de NO_3K). Toujours en utilisant le phénomène de la cristallisation, cette fois-ci en phase fondue, nous proposons une autre méthode de dosage. Alors que précédemment il s'agissait d'une analyse par activation à la pile, nous pouvons ici utiliser un indicateur radioactif.

Dans l'exemple ci-dessous, le radiostrontium est employé pour mesurer, par dilution de l'activité spécifique, le Sr contenu dans NO_3K ou dans la source radioactive. Lors de la cristallisation le Sr passe dans

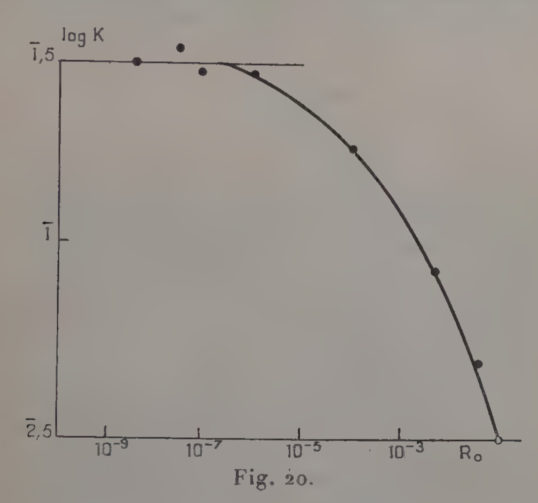


Fig. 20.

la phase solide, selon une proportion définie par le coefficient de fractionnement.

Comme M. Joliot l'a fait remarquer, les physiciens nucléaires désirent fréquemment connaître la quantité réelle d'isotope inactif accompagnant les radioéléments indiqués comme étant « sans entraîneur ». Dans la majeure partie des expériences que nous avons réalisées, le coefficient de fractionnement k ne varie pas pour les concentrations faibles en impureté et ne peut, de ce fait, servir à faire un dosage. Par contre, dans le cas de l'entraînement de Sr en phase fondue, le coefficient de fractionnement n'est pas constant et varie comme le montre la courbe représentée sur la figure 20. Elle peut donc servir de courbe d'étalonnage pour doser des traces de Sr.

Le procédé est limité pour les concentrations très faibles, $R_0 < 10^{-7}$, car dans ce domaine, les impuretés qui peuvent être contenues dans les réactifs utilisés rendent impossible la construction de la courbe d'étalonnage. On observe alors que pour des quantités de Sr inactif ajoutées, inférieures à 10^{-7} g par gramme de NO_3K, le coefficient de fractionnement reste constant (0,29).

Dans nos expériences, nous avons été arrêtés par cette limite et nous pensons donc que la teneur en Sr inactif accompagnant le radiostrontium fourni par le C. E. A. est au maximum égal à 10^{-7} g pour une source dont la masse en radioisotopes, évaluée à l'aide du rayonnement est de l'ordre de 10^{-9} g.

Ce résultat montre que le radiostrontium fourni par le Commissariat à l'Energie Atomique contient une quantité d'isotope inactif moins de 100 fois supérieure à celle du radioélément. Cette masse très faible ne devrait pas gêner la plupart des expériences de physique.

CONCLUSION

Au cours de ce travail, l'entraînement d'ions étrangers a été étudié sur NO_3K cristallisé, à partir de sa solution aqueuse ou du sel fondu. La grandeur du phénomène est exprimée par le coefficient de fractionnement (k) représentant la proportion d'impureté passée dans le cristal à partir de la phase liquide.

Cette variable n'a été que très peu étudiée jusqu'à présent, car on ne disposait pas de méthodes précises permettant de travailler dans un grand domaine de concentrations. En utilisant comme indicateurs les radioéléments artificiels il nous a été possible de suivre l'entraînement pour des quantités d'impureté extrêmement faibles.

Les premiers résultats nous ont montré que la pureté est la même pour les petits et les gros cristaux. Cette conclusion met d'accord les divers auteurs qui, pour obtenir des corps chimiquement purs, proposent tantôt la cristallisation troublée et tantôt la cristallisation lente.

Le travail a été orienté ensuite vers l'étude de plusieurs variables, et les résultats ont permis de formuler les règles suivantes :

Influence du rayon ionique. — Les cations alcalins sont entraînés faiblement (pour Na et Cs : $k \sim 10^{-3}$), sauf dans le cas où le rayon ionique est voisin de celui de K^+ (pour Rb : $k = 0,24$).

En phase fondue, par contre, l'entraînement est fort, même si la différence des rayons ioniques est élevée.

Influence de la valence. — La valence intervient peu dans la fixation d'impuretés lors de la cristallisation en solution. Toutefois, le coefficient de fractionnement décroît lentement à mesure que la charge du cation étranger augmente.

En phase fondue, la fixation de Sr^{++} a été étudiée. L'entraînement est important pour les concentrations faibles et décroît, si la teneur en Sr dans le liquide augmente.

Entraînement des anions. — Le coefficient de fractionnement a le même ordre de grandeur pour l'entraînement des anions que pour celui des cations. Il est remarquable qu'un ion bivalent (pour SO_4K_2 : $k = 1,2.10^{-3}$) est fixé plus fortement qu'un ion monovalent (pour IO_3K : $k = 0,35.10^{-3}$).

Ces résultats présentent un intérêt du point de vue cristallographi-

que, car il n'est pas possible actuellement de prévoir, théoriquement, comment une substance étrangère s'incorpore au réseau. Ils seront aussi utiles aux chimistes qui pourront, dans certains cas, estimer la pureté de leurs corps purs. Ces recherches préoccupent aussi ceux qui préparent des corps ayant la « pureté nucléaire » utilisés par les physiciens du noyau.

*
* *

L'entraînement de l'ion K^+ lors de la cristallisation de NO_3Na a permis d'étudier le dosage de faibles quantités de Na dans NO_3K. En irradiant à la pile un mélange de nitrates (NO_3K contenant une trace de NO_3Na) l'activité de ^{24}Na est faible et ne peut être mesurée directement en présence de l'excès de ^{42}K. Après cristallisation dans une solution de NO_3Na, un enrichissement en ^{24}Na est obtenu, ce qui permet de doser des quantités de Na supérieures à 10^{-4} g par gramme de NO_3K. Pour des concentrations plus faibles l'activité de ^{24}Na est masquée par celle de ^{42}K entraînée par NO_3Na.

En outre, nous avons montré que pendant l'incorporation de Sr dans des cristaux de NO_3K, produits en phase fondue, le coefficient k varie en fonction de la concentration en Sr. La courbe donnant la valeur de k peut servir comme courbe d'étalonnage pour doser de faibles quantités de Sr inactif contenues dans le radiostrontium isolé à l'état de traceur. La méthode est suffisamment précise pour mettre en évidence des quantités de matière de l'ordre de 10^{-7} g.

(Laboratoire de Chimie nucléaire du Collège de France, Paris)

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. BATHRICK. — *J. Phys. Chem.*, 1896, **1**, 159.
2. EARL OF BERKELEY. — *Phil Trans. Royal Soc.*, 1904, **203** A, 189.
3. P. W. BRIDGMAN. — *Proc. Am. Acad.*, 1916, **51**, 579.
4. P. W. BRIDGMAN. — *Proc. Am. Acad.*, 1925, **60**, 303.
5. H. V. A. BRISCOE, W. M. MADGIN. — *J. Chem. Soc.*, 1923, 1608; W. M. MADGIN, H. V. A. BRISCOE. — *J. Chem. Soc.*, 1923, 2914.
6. H. E. BUCKLEY. — *Crystal Growth*, 1951, New York, 383.
7. M. CHEMLA. — *C. R.*, 1951, **232**, 1553.
8. M. CHEMLA. — *Ann. Physique*, 1956, t. **1**, 959.
9. M. CHEMLA et J. PAULY. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1953, 432.
10. H. A. DÖRNER et W. M. HOSKINS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, **47**, 662.
11. B. GOLDSCHMIDT. — *Ann. Chim.*, 1940, **13**, 88.
12. V. M. GOLDSCHMIDT. — *Ber.*, 1927, **60**, 1263.

13. O. Hahn. — *Applied Radiochemistry*, 1936, 65.
14. Y. Haven. — *Disc. Farad. Soc.*, 1949, **5**, 358.
15. L. Henry. — *Ber.*, 1870, **3**, 893.
16. D. J. Hissink. — *Z. phys. Chem.*, 1900, **32**, 537.
17. H. Kading. — *Z. phys. Chem.*, 1932, **162** A, 174.
18. D. Meyer et F. D. Treadwell. — *Helv. Chim. Acta*, 1951, **34**, 1712.
19. N. F. Mott. — *J. Chim. Phys.*, 1947, **44**, 172.
20. J. Pauly. — *C. R.*, 1951, **232**, 2203.
21. J. Pauly. — *C. R.*, 1951, **233**, 1599.
22. J. Pauly. — *C. R.*, 1952, **235**, 40.
23. J. Pauly. — *C. R.*, 1952, **235**, 1215.
24. J. Pauly. — *C. R.*, 1953, **236**, 602.
25. J. Pauly. — *C. R.*, 1954, **238**, 80.
26. J. Pauly et P. Süe — *C. R.*, 1950, **231**, 1479.
27. N. A. Puschin et M. Radoicic. — *Z. anorg. Chem.*, 1937, **233**, 41.
28. J. W. Retgers. — *Z. phys. Chem.*, 1889, **4**, 593.
29. G. Ronge et C. Wagner. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 74.
30. A. Smekal. — *Phys. Zeitschr.*, 1934, **35**, 643.
31. I. N. Stranski. — *Z. phys. Chem.*, 1928. **136**, 259.
32. P. Süe. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1951, **18**, D9.
33. G. Tamann et A. Ruppelt. — *Z. anorg. Chem.*, 1931, **197**, 65.

Erratum.

Tables décennales de la 12e série, 1956.

Page 5. — *Au lieu de* : Cabannes (J.). — Etude de la décharge électrique... *Lire* : Cabannes (F.). — Emission de la décharge électrique...

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME I

TABLE DES MATIÈRES
DU TOME I

Le Gérant : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1956, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 2376, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 3456. — 12-1956.

